UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T0552

TEORIA DE NÍVEIS PROFUNDOS EM SILÍCIO

MARÍLIA JUNQUEIRA CALDAS

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

1981

À ILA,

À LUANA,

AO LUCAS.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradecemos

ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pela orientação amiga.

ao Prof. Dr. Adalberto Fazzio, pelo incentivo constante e por todas as valiosas sugestões e discussões desde o início deste trabalho.

ao Prof. C.A.J. Ammerlaan, pelo interesse e pelas discussões.

aos meus pais, à minha avô, pelo estímulo.

à FAPESP, pelo apoio financeiro.

a Sra. Dayse Duarte Caliô pelo serviço de datilografia esmerado.

ao Sr. Carlos M. Pepe pela confecção das figuras.

I N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
I. MÉTODOS PARA O ESTUDO DE DEFEITOS LOCALIZADOS EM SEMI- CONDUTORES	
I-A. Introdução	6
I-B. Métodos de Estrutura de Faixas	9
I-C. Métodos Moleculares	14
II. MODELO DE AGLOMERADOS MOLECULARES PARA SÓLIDOS COVALEN TES BASEADO NO MS-X α	
II-A. Método do Espalhamento Múltiplo	22
II-B. Tratamento da Superfície do Aglomerado - Modelo para Sólidos Covalentes	32
III. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE Si	
III-A. Modelos de Aglomerados	36
III-B. Modelo de Aglomerado Utilizado Neste Trabalho: Saturação dos Orbitais de Superfície Através da Esfera de Watson	41
III-C. Comparação com Cálculos de Faixas	58
IV. DEFEITOS PONTUAIS IDEAIS EM Si	
IV-A. Introdução	64
IV-B. Simulação do Defeito	65
IV-C. Monovacância - Si:V	67
IV-D. Impureza Substitucional de Oxigênio - Si:O	75

V. DISTORÇÕES: EFEITO JAHN-TELLER	
V-A. Introdução - Teorema Jahn-Teller	80
V-B. Modos de Distorção JT para um Estado Triplete (t_2): Comentário sobre o Sistema Si:V	88
V-C. Centro Si:A	96
VI. DEFEITOS COMPLEXOS EM Si	
VI-A. Introdução	112
VI-B. Simulação do Defeito	113
VI-C. Sistemas Si:P ₂ e Si:P ₂ ⁺	115
VI-D. Divacância em Si - Si:V ₂	122
CONCLUSÕES	140
REFERÊNCIAS	142

R E S U M O

Estudamos neste trabalho a estrutura eletrônica de defeitos localizados em silício, responsáveis pela introdução de níveis profundos na faixa proibida do semicondutor. Utilizamos para tanto modelos de aglomerados moleculares dentro do formalismo do Espalhamento Múltiplo com aproximação local $X\alpha$ para o potencial de troca ($MS-X\alpha$). Um tratamento adequado para os orbitais de superfície foi usado. Os defeitos estudados foram de dois tipos: defeitos simples (monovacância $Si:V$ e oxigênio substitucional $Si:O$) e pares de defeitos vizinhos na rede (divacância $Si:V_2$ e par de átomos de fósforo $Si:P_2$). Os defeitos foram estudados em diferentes estados de carga ($Si:O$ e $Si:O^-$, $Si:P_2$ e $Si:P_2^+$, $Si:V_2^0$, $Si:V_2^+$ e $Si:V_2^-$) e no caso da divacância e do centro $Si:P_2^+$ foram incluídos efeitos de polarização de spin. Encontramos para todos os defeitos estudados indícios da ocorrência de efeitos Jahn-Teller. Incluímos análises das distorções dos primeiros vizinhos ao defeito nos sistemas $Si:O^-$, $Si:V_2^+$ e $Si:V_2^-$. O modelo adotado mostrou-se capaz de descrever satisfatoriamente a estrutura eletrônica dos defeitos estudados, fornecendo resultados quantitativos que podem ser comparados diretamente com a experiência.

A B S T R A C T

In this work we studied the electronic structure of deep-level defects in silicon. To do this we use molecular cluster models within the formalism of the Multiple Scattering method, in the local density functional approximation ($X\alpha$). The surface orbitals of the cluster are treated in a convenient way. The defects studied here were of two kinds: simple defects (single vacancy Si:V and oxygen substitutional Si:O), and pairs of defects occupying neighbouring sites in the lattice (divacancy Si:V_2 and the pair of phosphorus atoms Si:P_2). The defects were studied in different charge states (Si:O and Si:O^- , Si:P_2 and Si:P_2^+ , Si:V_2^0 , Si:V_2^+ and Si:V_2^-) and for the divacancy and the center Si:P_2^+ the calculations were carried out to the spin-polarized limit. For all defects studied we found evidence as to the possible occurrence of Jahn-Teller effects. Analysis of nearest-neighbours distortions were included for the systems Si:O^- , Si:V_2^+ and Si:V_2^- . The electronic structure of the defects studied here was satisfactorily described by the model we adopted, and quantitative results are given, that can be compared straightforwardly with experimental results.

I N T R O D U Ç Ã O

O presente trabalho trata do estudo teórico de defeitos pontuais em silício, um semicondutor já muito estudado tanto do ponto de vista teórico como experimental, pois, além do interesse acadêmico despertado por suas propriedades o silício, juntamente com o germânio e outros semicondutores, é de grande importância tecnológica.

Um dos desenvolvimentos em Física que mais afetou a vida comum a partir da II Guerra Mundial se deu na área de semicondutores, modificando inclusive o panorama da própria ciência graças ao aparecimento de novas técnicas experimentais e à nova facilidade de uso dos computadores de grande porte.

É interessante notar que a maioria das propriedades utilizáveis de materiais semicondutores advém da presença de defeitos na rede cristalina. Existem, grosso-modo, dois tipos de defeitos que ocorrem em cristais: defeitos extensos, que afetam uma região grande como uma linha de vários átomos ou mesmo um plano cristalino. Inserem-se nessa categoria falhas de empilhamento, discordâncias, etc., defeitos em geral nocivos ao funcionamento do dispositivo que se queira fabricar.

O outro tipo de defeito, conhecido como localizado ou pontual, envolve a modificação da estrutura cristalina em uma região englobando uma ou duas células primitivas. Estão aí incluídos defeitos como impurezas isoladas, substitucionais ou intersticiais, vacâncias, auto-intersticiais, e pequenos complexos agregando impurezas e/ou vacâncias a distâncias comparáveis a uma constante de rede.

Defeitos localizados não alteram de maneira fundamen -

tal a estrutura de faixas do semiconductor, apenas introduzindo níveis discretos de energia nas faixas proibidas (estados ligados), ou alterando a densidade de estados em algum intervalo de energia nas faixas permitidas (ressonâncias ou antirressonâncias). Estamos considerando que esses defeitos existam a concentrações suficientemente baixas para que não surjam efeitos de interação entre defeitos. Os defeitos mais importantes do ponto de vista tecnológico são aqueles que introduzem estados acessíveis dentro da faixa proibida fundamental, e é comum classificá-los em rasos ou profundos, segundo a distância do nível introduzido pelo defeito (que chamaremos nível de defeito) a uma das fronteiras da faixa proibida seja menor ou maior que alguns meV.

Os defeitos rasos (em geral impurezas) têm a propriedade de influir na condutividade do material; a temperatura ambiente a maioria das impurezas rasas está ionizada, ou seja, cedeu um elétron à faixa de condução (semicondutores tipo n) ou um buraco à faixa de valência (semicondutores tipo p), e pode contribuir efetivamente para a condutividade do material; controlando-se a concentração de impurezas conseguem-se condutividades desde 10^{-9} até 10^3 (ohm.cm) $^{-1}$, preenchendo um espaço importante entre condutores e isolantes. Alternando-se regiões dopadas com impurezas doadoras e aceitadoras consegue-se uma vasta gama de dispositivos eletrônicos, desde um diodo a um laser ou uma célula fotoelétrica.

Já defeitos profundos têm pouca ou nenhuma influência sobre a condutividade, no sentido de participar da condução de modo ativo; entretanto, por introduzirem níveis na região intermediária da faixa proibida, podem facilitar a recombinação elétron-buraco e têm assim influência direta sobre a vida média dos portadores.

Exemplos de defeitos rasos são impurezas substitucionais, normalmente de colunas da tabela periódica diferentes da dos átomos hospedeiros; mais particularmente espera-se que impurezas isocônicas (da mesma linha da tabela periódica) produzam níveis rasos. Exemplos de defeitos profundos por excelência são vacâncias ou pequenos complexos que contenham vacâncias, intersticiais, e em geral impurezas cujo caroço atômico difira muito do dos átomos hospedeiros.

Uma distinção importante entre defeitos rasos e profundos é que os primeiros têm uma função de onda extremamente espalhada no espaço direto, alcançando uma distância média ao sítio do defeito de aproximadamente $50 \text{ \AA}$ (raio da órbita do elétron ou buraco), enquanto a função de onda de defeitos profundos costuma ser muito mais localizada, concentrando por vezes até 70% da carga de defeito nos átomos primeiros vizinhos ao defeito. Em contrapartida, os primeiros praticamente não causam perturbação na estrutura da rede ao seu redor, enquanto defeitos profundos podem produzir deformações fortes na sua vizinhança imediata.

Um exemplo marcante desse tipo de efeito é o caso da impureza substitucional de nitrogênio em diamante. Como impureza isocônica doadora, esperava-se que produzisse um nível de defeito raso próximo à faixa de condução, semelhante ao nível introduzido pelo fósforo em silício, que dista 44,5 meV da faixa de condução. Entretanto verifica-se que o sistema C:N é relacionado a um nível profundo na faixa proibida do cristal. Esse comportamento foi explicado teoricamente através do teorema Jahn-Teller, originalmente proposto para moléculas, segundo o qual certas configurações eletrônicas conduzem à instabilidade do sistema quanto a distorções que reduzam a simetria local. O mesmo fenômeno (efeito Jahn-Teller) é observado em muitos outros defei

tos localizados e pode alterar substancialmente a estrutura dos níveis de defeito.

Assim, na construção de um dispositivo é importante controlar-se a concentração de defeitos, rasos ou profundos, que se introduz no semicondutor e para tanto é necessário que se conheçam as alterações que cada defeito irá produzir. Um grande esforço tem sido dispendido nesse sentido nos últimos anos, e vários métodos de estudo foram propostos e elaborados.

Grande parte da dificuldade envolvida no estudo teórico de defeitos profundos vem de sua dupla caracterização: se por um lado suas propriedades derivam da interação forte de alguns poucos átomos, por outro decorrem também de sua presença em uma matriz infinita e periódica. Um método teórico satisfatório deve poder relacionar esses dois aspectos do problema. Tal método deve assim conseguir localizar os níveis de defeito em relação à estrutura de faixas do cristal, e reproduzir as características microscópicas tais como a relaxação de carga esperada em centros profundos, efeitos de distorção e relaxação da rede nas vizinhanças do sítio defeituoso. Além disso deve fornecer resultados que possam ser comparados aos experimentais.

Fazemos no próximo capítulo uma revisão breve dos métodos empregados para o estudo de defeitos localizados. O modelo teórico que usamos neste trabalho é descrito no capítulo II, e o capítulo III é dedicado ao cristal puro de silício (Si).

Os defeitos simples estudados neste trabalho foram a monovacância (Si:V) e a impureza substitucional de oxigênio (Si:O), este último em estado de carga neutro e negativo. Os resultados para esses defeitos na configuração ideal são assunto do capítulo IV.

O conceito de distorções Jahn-Teller é introduzido de

maneira formal no capítulo V, onde expomos os resultados para distorções no centro Si:O^- (centro A).

No capítulo VI estudamos defeitos complexos, a divacância (Si:V_2) e o par de átomos de fósforo vizinhos na rede (Si:P_2), em diferentes estados de carga. O modelo adotado por nós mostrou-se competitivo em todos os níveis aos métodos mais recentes, e sua flexibilidade nos permitiu o estudo de distorções inclusive para um defeito complexo, a divacância em Si.

Os resultados para os centros Si:O^- , Si:V_2 e Si:P_2 são, no nosso conhecimento, os primeiros obtidos dentro de um formalismo não-empírico e auto-consistente e que podem ser comparados diretamente com a experiência.

CAPÍTULO I
MÉTODOS PARA O ESTUDO DE DEFEITOS LOCALIZADOS
EM SEMICONDUTORES

I-A. INTRODUÇÃO

O estudo de defeitos profundos em semicondutores tem se mostrado fecundo principalmente por ser um campo onde o progresso teórico está interlaçado com a investigação experimental, ocorrendo contribuições seguidas de um lado para o outro.

Do ponto de vista experimental, os níveis de defeito podem ser conhecidos a partir de medidas de condutividade e efeito Hall, técnicas que dependem da excitação térmica do centro de defeituoso e são em geral empregadas para defeitos rasos^{1,2} ($k_B T \sim 20$ meV à temperatura ambiente). Para defeitos profundos foram desenvolvidas técnicas especiais de medida de condutividade, empregando campos elétricos altos em regiões de junção p-n esvaziadas de portadores rasos^{3,4}; é possível, por exemplo, conseguir-se a posição de um nível de energia não como um limiar de ativação térmica mas como um pico em um espectro contínuo (DLTS- "Deep Level Transient Spectroscopy").

Além de medidas desse tipo, existem as experiências óticas, que se utilizam da excitação do centro por fótons e temos técnicas⁵⁻⁸ de fotocondutividade, fotoabsorção, fotoluminescência e absorção Raman, entre outras. De um modo geral, cada uma dessas experiências óticas mede uma transição entre estados vibracionais diferentes de um mesmo par de estados eletrônicos, o que torna um pouco difícil extrairmos um valor preciso para comparação com estudos teóricos, inclusive porque experiências que dependem de excitação térmica dão um valor médio, resultado da ativação de

muitos nveis vibracionais. No caso de defeitos profundos, h ainda o problema da identificao qumica e estrutural do centro de defeito.

A outra informao relevante extrada experimentalmente a distribuio de carga associada ao eltron de defeito, atravs de tcnicas⁹⁻¹⁴ de ressonncia magntica (EPR - "Electron Paramagnetic Resonance" e ENDOR - "Electron Nuclear Double Resonance"). O grau de localizao da densidade de probabilidade nos diversos stios atmicos pode ser obtido a partir de medidas do campo hiperfino, e ainda informaes bastante precisas sobre a simetria do centro podem ser conseguidas pela medida do tensor $\vec{g}$.

Temos tambm para medidas magnticas um problema de interpretao de dados: normalmente um modelo terico escolhido para explicar os resultados experimentais, e necessrio cuidado especial para com as implicaes tcitas inerentes ao modelo.

O estudo terico de defeitos em semicondutores data da dcada de 30¹⁵, e desde ento vrios mtodos foram desenvolvidos, com formalismos nitidamente distintos.

O primeiro mtodo a ser formulado rigorosamente foi a teoria da massa efetiva¹⁶⁻¹⁸ (TME), que est j consagrada como o tratamento mais adequado para defeitos rasos. A TME parte do conhecimento da estrutura de faixas do cristal puro, e a funo de onda do defeito expandida em termos das funes do slido:

$$\psi_{\mu}(\vec{r}) = \sum_{n\vec{k}} a_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}^0(\vec{r}) \quad (I-1)$$

$$\text{sendo} \quad H^0 \psi_{n\vec{k}}^0 = E_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}^0 \quad (I-2)$$

a equao de autovalores para o cristal perfeito,

$$H \psi_{\mu} = E_{\mu} \psi_{\mu} \quad (I-3)$$

a equação de autovalores para o sistema com o defeito, e

$$H = H^0 + U = T^0 + V^0 + U = T_{ef} + U \quad (I-4)$$

onde o último termo define a energia cinética efetiva, que inclui o potencial periódico V^0 do cristal. As funções $\psi_{n\vec{k}}^0$ são funções de Bloch, mas pode-se alternativamente trabalhar com funções de Wannier ou ainda com a função de Green do cristal.

No formalismo mais simples, o defeito é introduzido como um potencial perturbador da forma $U(\vec{r}) = U_H(r) = -\frac{e}{\epsilon r}$ sendo ϵ a constante dielétrica do semiconductor, e se fala então de TME hidrogênica; nesse caso, limitando a expansão de ψ_μ a uma única faixa $\psi_{m\vec{k}}^0$ e supondo que os $a_{m\vec{k}}$ somente têm contribuição significativa para $\vec{k} \sim 0$, conseguem-se equações para os estados de defeito isomórficas à equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, apenas afetadas pela massa efetiva de um e-lêtron na faixa m .

No caso de semicondutores cujas faixas tenham extremos degenerados, ou mais de um extremo para vetores de onda $\vec{k} \neq 0$ (caso do silício) o procedimento é mais complexo, mas, de um mo-do geral, o tratamento de impurezas rasas é bastante razoável. Entretanto, a natureza específica da impureza não é levada em conta pela TMEH, e várias tentativas foram feitas para se incluir o que se conhece por "chemical shift".

Para conseguir um tratamento mais adequado foram introduzidos dentro do formalismo da TME potenciais de defeito mais realísticos, desde pseudopotenciais empíricos até pseudopotenciais rigorosos; nessa forma generalizada (TMEG) o método foi a-plicado a defeitos moderadamente profundos¹⁹, com algum êxito.

Para defeitos profundos, entretanto, a TME falha mesmo na sua versão mais elaborada; recentemente foi tentado seu empre

go para o estudo da vacância simples em Si^{20} , e os resultados, apesar de indicarem um valor para a energia do nível de defeito comparável ao obtido pela maior parte dos outros métodos teóricos, não são confiáveis pois dependem do cancelamento fortuito de alguns fatores.

Vários métodos foram propostos, mas ainda hoje o estudo teórico de defeitos profundos continua como um grande desafio, e é tema de grande controvérsia. Entre os procedimentos utilizados podemos distinguir a existência de duas idéias principais quanto à maneira de se resolver o problema, que expomos nas duas próximas seções.

I-B. MÉTODOS DE ESTRUTURA DE FAIXAS

Estes são métodos que, como a TME, partem da solução completa para o cristal perfeito, e procuram obter a alteração produzida pelo defeito na estrutura de faixas original como refletida pela mudança na densidade de estados.

A primeira derivação formal desse tipo de tentativa é devida a Koster e Slater²¹ (KS) e está baseada no uso das funções de Wannier do cristal. Partindo da expansão (I-1), substituindo na equação de autovalores (I-3), multiplicando à esquerda por ψ_μ^* e integrando, vem:

$$E_{n\vec{k}}^0 a_{n\vec{k}} + \sum_{n'\vec{k}'} \langle \psi_{n\vec{k}}^0 | U | \psi_{n'\vec{k}'}^0 \rangle a_{n'\vec{k}'} = E_\mu a_{n\vec{k}} \quad (\text{I-5})$$

ou

$$a_{n\vec{k}} + \sum_{n'\vec{k}'} \frac{\langle \psi_{n\vec{k}}^0 | U | \psi_{n'\vec{k}'}^0 \rangle}{E_{n\vec{k}}^0 - E_\mu} a_{n'\vec{k}'} = 0 \quad (\text{I-6})$$

Na representação de Wannier,

$$a_{nj} + \frac{1}{N} \sum_{n', j''} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j''})}}{E_{n\vec{k}}^0 - E_\mu} \langle \omega_{nj''}^0 | U | \omega_{n'j'}^0 \rangle a_{n'j'} = 0 \quad (I-7)$$

$$\text{onde} \quad a_{nj} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} a_{n\vec{k}} \quad (I-8)$$

com $\vec{R}_j$ denotando a posição do átomo j .

As soluções de (I-7) são os zeros do determinante

$$\Delta(E_\mu) = \left| \delta_{nn'} \delta_{jj'} - \frac{1}{N} \sum_{j''} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{j''} - \vec{R}_j)}}{E_\mu - E_{n\vec{k}}^0} \langle \omega_{nj''}^0 | U | \omega_{n'j'}^0 \rangle \right| \quad (I-9)$$

O uso das funções de Wannier explora o alcance finito do potencial de impureza, de modo a reduzir o tamanho do determinante através do termo $\langle \omega_{nj''}^0 | U | \omega_{n'j'}^0 \rangle = U_{nn'j''j'}$. A escolha do potencial de defeito utilizado tem a mesma flexibilidade que para a TMEG, uma vez que se tenha o cuidado de compatibilizar a escolha das funções do sólido (pseudo-funções para pseudo-potenciais).

Entretanto a própria construção das funções de Wannier é extremamente trabalhosa, e o cálculo do termo $U_{n'nj''j'}$ depende, para cada par de sítios e faixas, de uma soma nos vetores da zona de Brillouin. Mesmo utilizando ao máximo a simetria do cristal, a aplicação do KSW a sistemas reais^{22,23} mostrou-se difícil e complicada, sem resultados compensadores.

O que se tem feito, nessa mesma linha, é abandonar o uso das funções de Wannier empregando em seu lugar funções do tipo LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals"). A derivação das equações é semelhante, apenas com a expansão da função de defeito definida por:

$$\psi_\mu = \sum_{\alpha j} C_{\alpha j} \chi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (I-10)$$

onde em princípio podemos utilizar um conjunto completo e ortogonal $\{\chi_\alpha\}$ para cada sítio atômico. Em lugar de inserir (I-10) diretamente em (I-3), no método se escreve (I-6) na representação LCAO:

$$c_{\alpha j} + \sum_{\gamma i} \sum_{\beta \ell} \sum_{n\vec{k}} \frac{\langle \chi_{\alpha j} | \psi_{n\vec{k}}^0 \rangle \langle \psi_{n\vec{k}}^0 | \chi_{\beta \ell} \rangle}{E_{n\vec{k}}^0 - E_\mu} \times \\ \times \langle \chi_{\beta \ell} | U | \chi_{\gamma i} \rangle c_{\gamma i} = 0 \quad (I-11)$$

onde foi utilizada a resolução de unidade

$$\sum_{\alpha j} | \chi_{\alpha j} \rangle \langle \chi_{\alpha j} | = 1 \quad (I-12)$$

para que seja usado todo o conhecimento prévio de $E_{n\vec{k}}^0$ e $\psi_{n\vec{k}}^0$. O determinante a ser resolvido fica:

$$\Delta(E_\mu) = \left| \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ji} - \sum_{\beta \ell n\vec{k}} \frac{\langle \chi_{\alpha j} | \psi_{n\vec{k}}^0 \rangle \langle \psi_{n\vec{k}}^0 | \chi_{\beta \ell} \rangle}{E_\mu - E_{n\vec{k}}^0} \times \right. \\ \left. \times \langle \chi_{\beta \ell} | U | \chi_{\gamma i} \rangle \right| \quad (I-13)$$

Esse método, que chamaremos KS-LCAO, conserva toda a flexibilidade quanto à escolha do potencial de defeito U , e permite ainda uma escolha livre da base $\{\chi_{\alpha j}\}$. A simplificação introduzida pela base LCAO permitiu o uso de pseudopotenciais rigorosos autoconsistentes em aplicações recentes²⁴⁻²⁶ desse método; entretanto a escolha do potencial de defeito U dentro do formalismo de pseudopotenciais não é trivial, pois deve-se notar que este descreve a alteração produzida pelo defeito no potencial periódico V_0 .

Ainda dentro do formalismo do método KS, as equações podem ser reescritas em termos da função de Green do cristal, de finida como:

$$G^0(E) = \frac{1}{(E - H^0)} \quad (I-14)$$

de tal modo que

$$G^0 \psi_{n\vec{k}}^0 = \frac{1}{E - E_{n\vec{k}}^0} \psi_{n\vec{k}}^0 \quad (I-15)$$

Analogamente, define-se a função de Green do cristal com o defeito:

$$G = \frac{1}{E - H} = \frac{1}{1 - G^0 U} G^0 \quad (I-16)$$

Expressando-se a matriz G nas representações de Wannier ou LCAO os determinantes em (I-9) e (I-13) ficam na forma

$$\Delta(E_\mu) = \left| \delta_{nn'} \delta_{jj'} - \sum_{j''} G_{nnjj''}^0(E_\mu) U_{nn'j''j'} \right| \quad (I-17)$$

e

$$\Delta(E_\mu) = \left| \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ji} - \sum_{\beta\ell} G_{\alpha\beta j\ell}^0(E_\mu) U_{\beta\ell\gamma i} \right| \quad (I-18)$$

respectivamente, onde

$$G_{rs\ell m}^0 = \sum_{n\vec{k}} \frac{\langle \phi_{r\ell} | \psi_{n\vec{k}}^0 \rangle \langle \psi_{n\vec{k}}^0 | \phi_{sm} \rangle}{E - E_{n\vec{k}}^0} \quad (I-19)$$

seja qual for a escolha da função localizada ϕ :

A vantagem do uso de G^0 e G é que, pela própria definição, a densidade de estados de um cristal é dada pela parte imaginária do traço de G^0 e a alteração na densidade de estados produzida pelo defeito é dada por

$$\Delta D(E_\mu) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{d}{dE} \ln \det(1 - G^0 U) \right] \quad (I-20)$$

em qualquer representação.

O método KS e suas variantes têm sido muito utilizados no estudo de defeitos profundos empregando diferentes tipos de po

tenciais U e funções $\phi_{\alpha j}$. Nos capítulos IV e V discutimos exemplos específicos desses cálculos, entretanto cabe aqui um comentário de caráter mais geral.

Os resultados do método KS dependem basicamente de algumas questões, a saber:

- a) da convergência da expansão de ψ_{μ} no número de faixas incluído (n) e na amostragem da zona de Brillouin ($\vec{k}$).
- b) da consistência interna entre $\psi_{n\vec{k}}$, V^0 e U .
- c) da escolha de U , e da autoconsistência no potencial.

Nem sempre os quesitos a e b são satisfeitos, o primeiro pela dificuldade computacional envolvida. Já o problema da escolha de um potencial que expresse a diferença produzida pelo defeito é de tal ordem que, para que se tenha uma idéia, a simulação de uma impureza substitucional deve ser precedida ou acompanhada pela criação de uma vacância no sítio defeituoso; o estudo sistemático de relaxações e distorções na rede envolve, pela mesma razão, uma quantidade de cálculo penosamente alta.

Finalmente, o processo de autoconsistência é extremamente complicado, residindo a dificuldade na geração da densidade de carga a partir das pseudofunções obtidas. Ora, além da autoconsistência ser de importância fundamental, o uso de pseudofunções vai também dificultar a comparação de resultados com dados de ressonância magnética.

I-C. MÉTODOS MOLECULARES

Até aqui descrevemos métodos que se baseiam no conhecimento da estrutura de faixas do cristal perfeito. A maneira alternativa de se encarar o problema deriva do alto grau de localização do potencial e da função de onda de defeitos profundos: desta forma, considera-se a interação dos "elétrons de defeito" apenas com uma pequena porção do cristal.

A perda da simetria translacional causada pelo defeito motiva a que se estude o sistema como se o cristal se formasse a partir do sítio defeituoso, com a adição de camadas sucessivas de átomos hospedeiros segundo a simetria do grupo pontual a que pertença o centro. Seleciona-se assim um certo número de átomos em torno do defeito que possa representar bem o ambiente cristalino, e esse aglomerado de átomos é estudado como se se tratasse de uma grande molécula, através de métodos desenvolvidos para a química quântica.

A grande maioria desses métodos deriva da aproximação LCAO para as equações de Hartree-Fock (HF). Nessa aproximação o procedimento variacional padrão de HF é seguido, usando orbitais moleculares (OM) construídos a partir de orbitais centrados em cada átomo p (orbitais atômicos - OA). Assim, cada OM ψ_i é expandido

$$\psi_i = \sum_{p\alpha} c_{p\alpha}^i \chi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_p) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{I-21})$$

ou em notação mais compacta

$$\psi_i = X C_i, \quad X = (x_1, x_2 \dots x_m)$$

$$C_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix} \quad (\text{I-22})$$

onde os χ_μ são normalizados e, se temos n OM's ($i = 1, 2 \dots n$) então $m \geq n$.

A energia total de HF para a molécula é escrita como

$$E_T = \sum_i^n 2H_i + \sum_{ji} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-23)$$

Nessa expressão,

$$H_i = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d^3r = C_i^+ H C_i \quad (I-24)$$

representa a energia orbital no campo dos núcleos:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2}{2m} + \sum_p \frac{Z_p e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_p|} \quad (I-25)$$

Os termos intereletrônicos são dados por

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \psi_j(2) \psi_i(1) d^3r_1 d^3r_2 = C_i^+ J_j C_i \quad (I-26)$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \psi_j(1) \psi_i(2) d^3r_1 d^3r_2 = C_i^+ K_j C_i \quad (I-27)$$

onde $\hat{J}_j$ e $\hat{K}_j$ são os operadores de Coulomb e de troca ("exchange"):

$$\begin{aligned} \hat{J}_j \psi_i(1) &= \left[\int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \psi_j(2) d^3r_2 \right] \psi_i(1) \\ \hat{K}_j \psi_i(1) &= \left[\int \psi_j^*(1) \frac{e^2}{r_{1,2}} \psi_i(1) d^3r_1 \right] \psi_j(2) \end{aligned} \quad (I-28)$$

Procura-se o melhor conjunto $\{C_i\}$ tal que $\delta E = 0$ para δC_i infinitesimal, com o vínculo

$$C_i^+ S C_j = \delta_{ij} \quad (I-29)$$

sendo a matriz S definida como

$$S_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha}^* \chi_{\beta} d^3r \quad (I-30)$$

S é conhecida como matriz de superposição ("overlap").

Consegue-se desta maneira equações LCAO correspondentes às HF, as equações de Hartree-Fock-Roothan²⁷ (HFR):

$$F C_i = \epsilon_i S C_i \quad \text{ou} \quad [F - \epsilon S] C = 0 \quad (I-31)$$

onde

$$F = H + \sum_i [2 J_i - K_i] \quad (I-32)$$

Os autovalores ϵ_i são raízes de

$$\det[F - \epsilon S] = 0 \quad (I-33)$$

e as equações devem ser resolvidas iterativamente até a autoconsistência ser atingida.

O uso das equações HFR como se encontram (LCAO - "ab initio") pode ser ainda proibitivamente complexo e em geral são necessárias aproximações adicionais, principalmente no cálculo das integrais (I-26) e (I-27) (que podem envolver OA's centrados em 4 átomos diferentes). Por outro lado pode-se trabalhar também com uma expansão da função de onda total em vários determinantes de Slater, cada determinante correspondendo a uma configuração eletrônica. Esse procedimento é conhecido como interação de configuração ("Configuration Interaction" - CI) e se levado à autoconsistência deve incluir no método efeitos de muitos corpos ou correlação eletrônica.

O primeiro cálculo quantitativo usando um método LCAO para defeitos em semicondutores deve-se a Coulson e Kearsley²⁸ (CK) e a Yamaguchi²⁹ (Y) e é representativo do caso mais extremo de um aglomerado molecular.

Conhecido como modelo da molécula de defeito ("defect

molecule") o modelo CK-Y foi desenvolvido para o estudo da vacância em diamante, e foi posteriormente aplicado por Larkins à vacância em silício³⁰. Sendo ambos os materiais sólidos covalentes coordenados tetraedricamente, pode-se considerar que a formação de uma vacância quebre 4 ligações e deixe, em primeira aproximação, 4 orbitais híbridos sp^3 não saturados (orbitais flutuantes), um em cada vizinho imediato, e apontando em direção à vacância (Figura I-1).

FIGURA I-1. Modelo da "molécula de defeito".

O modelo CK-Y assume que o defeito possa ser estudado através da recombinação desses 4 orbitais, ou seja, um cálculo HF-LCAO-CI é efetuado levando em conta somente os orbitais abcd na Figura I-1, e sua eventual interação com os demais orbitais centrados nos átomos ABCD que são, entretanto, mantidos fixos. O ambiente cristalino entra no modelo através da simetria tetraédrica assumida para a combinação dos orbitais. Nesses cálculos apenas as integrais de 3 e 4 centros sofrem aproximações, e todo o espectro dos estados eletrônicos totais da "molécula de defei-

to" é levantado, para diferentes estados de carga do centro. É feito também um estudo sobre a influência de relaxações da rede, pelo deslocamento dos átomos ABCD. As conclusões dos trabalhos destacam a importância de efeitos de muitos corpos em contraposição a efeitos de relaxação e distorção da rede.

Entretanto essas conclusões podem ser fruto do extremo grau de localização imposto à função de onda do defeito. Apesar de ainda haver controvérsia a respeito da importância de efeitos de muitos corpos^{31,32}, está já estabelecida a relevância de distorções em vacâncias nesses materiais. Além disso, o modelo não fornece informações sobre a localização dos níveis de defeito em relação à estrutura de faixas do cristal.

A inclusão de outras camadas de vizinhos certamente torna o modelo mais realístico, mas o trabalho envolvido cresce desproporcionalmente dificultando o emprego das equações de HFR completas; o que tem sido feito é utilizar o modelo de aglomerados moleculares juntamente com métodos LCAO semiempíricos. Entre os mais utilizados está a teoria de Hückel extendida ("Extended Hückel Theory" - EHT) um método fortemente parametrizado e geralmente empregado na versão não-autoconsistente. Na EHT são calculadas apenas as integrais de superposição, e os elementos de matriz do operador energia são totalmente empíricos:

$$\begin{aligned} F_{\alpha\beta} &= -\frac{1}{2} K_{\alpha\beta} (I_{\alpha} + I_{\beta}) S_{\alpha\beta}, \quad \alpha \neq \beta \\ F_{\alpha\alpha} &= -I_{\alpha} \end{aligned} \tag{I-34}$$

onde os I_{α} são energias de ionização e os $K_{\alpha\beta}$ são parâmetros ajustáveis adimensionais (normalmente $1 < K < 2$).

O uso da EHT permitiu o cálculo da estrutura eletrônica de aglomerados moleculares com até 71 átomos, e o modelo foi

aplicado ao estudo de vacâncias, impurezas e pequenos complexos em semicondutores³³⁻³⁵. Entretanto, como já comentamos, a autoconsistência no potencial pode ser essencial para descrever a relaxação de carga esperada para centros profundos. Outros métodos LCAO aproximativos, que mantêm o procedimento iterativo de HF, também foram utilizados no estudo de defeitos em semicondutores, porém em menor escala; entre eles temos o método CNDO³⁶, e o método proposto por Berthier, Millie e Veillard³⁷.

Entretanto o modelo de aglomerados molecular não está vinculado ao uso de métodos LCAO^{38,39}. O modelo empregado neste trabalho utiliza o Método do Espalhamento Múltiplo que se baseia numa aproximação particular para o potencial molecular, sendo as autofunções obtidas por integração numérica direta das equações. O método é autoconsistente e de primeiros princípios, e tem sido já utilizado no estudo de defeitos profundos em semicondutores^{31,40-44}. Deixamos a descrição do método para o capítulo II quando expomos em detalhe o modelo.

Por ora podemos discutir algumas características comuns a qualquer modelo de aglomerados. O primeiro ponto importante é o número de átomos incluído: se por um lado seria desejável incluir um grande número de átomos hospedeiros para melhor simulação do ambiente cristalino, por outro tem-se que levar em conta o grau de complexidade que isso acarretaria, e o tamanho do aglomerado é fruto de um compromisso com o esforço computacional envolvido. Assim normalmente não é possível um estudo da convergência dos resultados com o número de átomos incluído no aglomerado.

A seguir temos a questão de se estabelecer uma relação entre os resultados para o defeito e a estrutura de faixas do semicondutor. O procedimento mais adotado envolve a construção de

um ou mais aglomerados somente com átomos hospedeiros (aglomerados "perfeitos") representativos do cristal puro, e os níveis de defeito são localizados por comparação entre as estruturas eletrônicas dos aglomerados "de defeito" e "perfeito". Deve ser feita uma identificação dos orbitais pertencentes à faixa de valência e de condução, e a delimitação da faixa proibida. Em tese, esses problemas poderiam ser resolvidos incluindo-se no aglomerado um número muito grande de átomos.

O problema mais sério relacionado ao modelo não é entretanto solucionado aumentando-se o tamanho do aglomerado. Ao se construir uma "molécula" com parte do cristal, ficam na superfície do aglomerado átomos cujas ligações não são saturadas, e esses orbitais flutuantes podem influir de modo negativo nos resultados obtidos. Principalmente se o cálculo for autoconsistente o tratamento dos orbitais de superfície é fundamental pois, além do efeito fictício de interação entre os orbitais de defeito e de superfície, existe ainda a tendência destes últimos a se espalharem pelo interior do aglomerado, misturando-se aos orbitais de valência. Um procedimento bastante usual para prevenir esses efeitos é a saturação por hidrogênio^{35,38,40,41}: completam-se as ligações dos átomos de superfície com átomos de hidrogênio, dispostos segundo a simetria cristalina e a distâncias convenientes. Podem ser feitas ressalvas quanto à inclusão de átomos de hidrogênio, estranhos ao cristal, no papel de átomos hospedeiros porém esse procedimento nos parece mais adequado do que a simples falta de tratamento da superfície do aglomerado.

O procedimento adotado neste trabalho, proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira⁴², é particular ao método do Espalhamento Múltiplo e está descrito também no capítulo II.

Pode-se também evitar a presença de orbitais de super-

fície impondo-se ao aglomerado condições periódicas de contorno de modo que a estrutura defeituosa seja repetida, formando na realidade um "cristal de defeitos". A estrutura eletrônica desse cristal é obtida através de cálculos de faixas convencionais. Esse método, conhecido como LUCA ("Large Unit Cell Approach") tem sido muito aplicado ao estudo de defeitos profundos^{34,45-47} porém a interação defeito-defeito provoca grande dispersão do nível de defeito, mesmo com células unitárias de 2662 átomos.

Repetimos aqui que, como se vê pela variedade de métodos propostos para o estudo de defeitos profundos, o assunto ainda está em aberto e não existe no presente uma solução absoluta. Todos os métodos descritos acima, sem exceção, foram utilizados no estudo da monovacância em silício e o capítulo IV se coloca assim como o lugar natural para uma comparação crítica de resultados teóricos.

CAPÍTULO II
MODELO DE AGLOMERADOS MOLECULARES PARA SÓLIDOS
COVALENTES BASEADO NO MS-X α

II-A. MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

O modelo utilizado por nós foi proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira⁴² e se baseia na resolução das equações de tipo HF através do método do Espalhamento Múltiplo ("Multiple Scattering")⁴⁸ usando a aproximação local X α ⁴⁹ para o potencial de troca (MS-X α). Além de largamente usado para o estudo de moléculas^{50,51}, este método tem sido aplicado ao estudo de sólidos localmente perturbados. O MS-X α já foi utilizado para o estudo da estrutura eletrônica de vacâncias e impurezas, substitucionais e intersticiais, em cristais tipo diamante^{40,41}, "zinc-blende"⁵², "lead salt"⁵³, cristais iônicos⁵⁴ e van der Waals⁵⁵.

No MS-X α é feita uma aproximação "muffin-tin" ao potencial de um-elétron, de forma que o espaço molecular é dividido em regiões, como na Figura II-1, que se distinguem pelo tipo de comportamento imposto ao potencial:

Região I ou atômica: interior de esferas não superpostas centradas em cada átomo; nesta região o potencial é suposto ser esfericamente simétrico em torno do centro atômico.

Região II ou interatômica: espaço compreendido entre as esferas atômicas e

FIGURA II-1.

uma esfera maior que engloba todo o aglomerado; o potencial para esta região é suposto constante.

Região III ou externa: todo o espaço externo à esfera que envolve o aglomerado, onde o potencial também é esfericamente simétrico em torno do centro do aglomerado.

A divisão do espaço é puramente arbitrária, e o critério mais adotado visa aumentar a região I em detrimento da região interatômica, onde a aproximação é mais drástica, sem que as esferas atômicas se interpenetrem. Partindo de uma superposição de potenciais autoconsistentes calculado para cada átomo isolado através do programa escrito por Herman e Skillman^{49b}, o potencial inicial do MS-X α é construído para as diversas regiões como:

$$V_{MT}(\vec{r}) = \begin{cases} V_{MT}^p(r_p) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}) \sin\theta_p d\theta_p d\phi_p, & 0 \leq r_p \leq b_p \\ V_{MT}^o(r_o) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}) \sin\theta_o d\theta_o d\phi_o, & r_o \geq b_o \\ V_{MT}^{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int V(\vec{r}) d\vec{r}, & \begin{matrix} r_p > b_p, p \neq 0 \\ r_o < b_o \end{matrix} \end{cases} \quad (II-1)$$

sendo p o índice da esfera atômica, com o índice $p = 0$ reservado para a esfera externa; b_p é o raio da p -ésima esfera e

$$\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$$

como na Figura II-1. O volume da região II é indicado como Ω_{II} .

Com o potencial molecular assim definido, as funções de onda de um-elétron são expandidas em séries de harmônicos esféricos reais, para cada região. Nas esferas atômicas,

$$\psi_I^p(\vec{r}_p) = \sum_{\ell, m} c_{\ell, m}^p u_{\ell}^p(r_p, \epsilon) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (II-2)$$

onde $Z_{\ell m}(\hat{r})$ é um harmônico esférico real e a função $u_{\ell}^p(r_p, \epsilon)$ é solução da equação radial (em unidades atômicas)

$$\left[\frac{1}{r_p} \frac{d^2}{dr_p^2} (r_p) - \frac{\ell(\ell+1)}{r_p^2} + \epsilon - V_{MT}^p(r_p) \right] u_{\ell}^p(r_p, \epsilon) = 0 \quad (\text{II-3})$$

convergente em $r_p = 0$.

Na região III a situação é semelhante

$$\psi_{III}^0(\vec{r}_0) = \sum_{\ell, m} c_{\ell, m}^0 u_{\ell}^0(r_0, \epsilon) Z_{\ell, m}(\hat{r}_0) \quad (\text{II-4})$$

onde $u_{\ell}^0(r_0, \epsilon)$ é solução da equação (II-3) com $p = 0$ e regular em $r_0 = \infty$.

A região II é caracterizada por um potencial constante e portanto a função de onda deve satisfazer

$$\left[\nabla^2 + (\epsilon - V_{MT}^{II}) \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II-5})$$

que admite soluções distintas para $(\epsilon - V_{MT}^{II}) > 0$ ou $(\epsilon - V_{MT}^{II}) < 0$

Para o caso $\epsilon - V_{MT}^{II} > 0$, reescreve-se (II-5) como

$$(\nabla^2 + k^2) \psi_{II}(\vec{r}) = 0, \text{ com } k^2 = \epsilon - V_{MT}^{II} \quad (\text{II-6})$$

Pode-se utilizar uma função de Green tal que

$$(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{II-7})$$

cuja solução é

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = A \frac{\exp\{ik|\vec{r} - \vec{r}'|\}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} + B \frac{\exp\{-ik|\vec{r} - \vec{r}'|\}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II-8})$$

com $A + B = 1$. Voltando, a solução de (II-6) é

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{S}' \cdot \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}) \vec{\nabla}' G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (\text{II-9})$$

sendo a integral sobre as fronteiras da região II, que compreende as superfícies de todas as esferas, com o sentido de $d\vec{S}'$ apontando para a região II. A resolução de (II-9) exige o conhecimento de $\psi_{II}(\vec{r}')$ e sua derivada normal $\frac{\partial}{\partial n'} \psi_{II}(\vec{r}')$ nas superfícies de integração.

Para determinação das constantes A e B, deve-se notar que se $\psi(\vec{r})$ for solução de (II-6), sua conjugada $\psi^*(\vec{r})$ também o é, e

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r}, \vec{r}')$$

ou $A = B^*$, $B = A^*$; como k é real, a escolha adequada para estados estacionários é

$$A = B = \frac{1}{2}$$

$$\text{ou} \quad G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos(k|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II-10})'$$

que pode ser expresso como

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell, m} j_{\ell}(kr_{<}) n_{\ell}(kr_{>}) Z_{\ell, m}(\hat{r}') Z_{\ell, m}(\hat{r}) \quad (\text{II-11})$$

onde j_{ℓ} e n_{ℓ} são funções esféricas de Bessel e Neumann respectivamente. Levando (II-11) em (II-9), e notando que

$$r_{>} = r' = b_0 \quad \text{e} \quad r_{<} = r_0 \quad \text{na superfície da esfera externa}$$

$$r_{>} = r_p \quad \text{e} \quad r_{<} = r' = b_p \quad \text{na superfície da esfera } p$$

tem-se, para a integral na superfície da esfera externa:

$$-k b_0^2 \int d\Omega' \sum_{\ell, m} Z_{\ell, m}(\hat{r}') C_{\ell, m}^0 \sum_{\ell, m} j_{\ell}(kr_0) Z_{\ell, m}(\hat{r}_0) Z_{\ell, m}(\hat{r}') \times$$

$$\times \left\{ n_{\ell}(kb_0) \frac{\partial}{\partial r'} u_{\ell}^0(r', \epsilon) \Big|_{b_0} - u_{\ell}^0(b_0, \epsilon) \frac{\partial}{\partial r'} n_{\ell}(kr') \Big|_{b_0} \right\}$$

$$= \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^0 k j_{\ell}(kr_0) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) \quad (\text{II-12})$$

onde as condições de contorno foram fornecidas pela continuidade da função de onda e sua derivada normal nas fronteiras entre regiões. O coeficiente $A_{\ell, m}^0$ é dado por

$$A_{\ell, m}^0 = b_0^2 W \left[u_{\ell}^0(b_0, \epsilon), n_{\ell}(kb_0) \right] C_{\ell m}^0 \quad (\text{II-13})$$

sendo W o wronskiano das funções entre colchetes.

Na superfície da esfera atômica p , a integral fica:

$$\begin{aligned} & - k b_p^2 \int d\Omega' \sum_{\ell', m'} Z_{\ell', m'}(\hat{r}') C_{\ell', m'}^p \sum_{\ell m} n_{\ell}(kr_p) Z_{\ell, m}(\hat{r}_p) Z_{\ell m}(\hat{r}') \times \\ & \times \left\{ u_{\ell', m'}^p(b_p, \epsilon) \frac{\partial}{\partial r'} j_{\ell}(kr') \Big|_{b_p} - j_{\ell}(kb_p) \frac{\partial}{\partial r'} u_{\ell', m'}^p(r', \epsilon) \Big|_{b_p} \right\} \\ & = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p k n_{\ell}(kr_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \end{aligned} \quad (\text{II-14})$$

com

$$A_{\ell m}^p = b_p^2 W \left[j_{\ell}(k b_p), u_{\ell}^p(b_p, \epsilon) \right] C_{\ell m}^p \quad (\text{II-15})$$

No caso $\epsilon - V_{MT}^{II} < 0$, a equação (II-6) tem a forma

$$(\nabla^2 - k^2) \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad \text{com} \quad k^2 = -(\epsilon - V_{MT}^{II}) \quad (\text{II-16})$$

para a qual a solução adequada é

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\exp\{-k |\vec{r} - \vec{r}'|\}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II-17})$$

que pode também ser expandida

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell m} (-1)^{\ell+1} i_{\ell}(kr_{<}) k_{\ell}(kr_{>}) Z_{\ell m}(\hat{r}') Z_{\ell m}(\hat{r}) \quad (\text{II-18})$$

onde $i_\ell(kr) = i^{-\ell} j_\ell(ikr)$ é a função modificada de Bessel e $k_\ell(kr) = -i^{-\ell} h_\ell(ikr)$ é a função modificada de Hankel do primeiro tipo. Seguindo um procedimento análogo ao que leva de (II-12) a (II-15) conseguem-se as relações pertinentes entre os coeficientes $A_{\ell m}^p$ e $C_{\ell m}^p$

$$\begin{aligned} A_{\ell m}^0 &= b_0^2 W \left[u_\ell^0(b_0, \epsilon), k_\ell(kb_0) \right] C_{\ell m}^0, \quad p = 0 \\ A_{\ell m}^p &= b_p^2 W \left[i_\ell(kb_p), u_\ell^p(b_p, \epsilon) \right] C_{\ell m}^p, \quad p \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

e a função de onda da região II é finalmente escrita como

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p f_\ell^p(kr_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (\text{II-20})$$

se N é o número de átomos na molécula e definindo

$$f_\ell^p(kr_p) = \begin{cases} k j_\ell(kr_0), & p = 0 \\ k n_\ell(kr_p), & p = 1, \dots, N \\ (-1)^{\ell+1} k i_\ell(kr_0), & p = 0 \\ (-1)^{\ell+1} k k_\ell(kr_p), & p = 1, \dots, N \end{cases} \quad \begin{cases} \epsilon - V_{MT}^{II} > 0 \\ \epsilon - V_{MT}^{II} < 0 \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

Os coeficientes $A_{\ell m}^p$ e os autovalores ϵ são obtidos exigindo-se a continuidade da função de onda e sua derivada em todo o espaço, para o que a função de onda em (II-20) dever ser colocada em uma forma mais conveniente. Em (II-20) temos $\psi_{II}(\vec{r})$ definida como uma soma de harmônicos vindos de todos os centros; em se querendo impor as condições de continuidade na superfície da esfera q , é mais adequado que se expanda $\psi_{II}(\vec{r})$ somente em variáveis dessa esfera, ou seja

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}(r_q) Z_{\ell m}(\hat{r}_q) \quad (II-22)$$

pois então as condições de continuidade podem ser expressas como

$$\left. \frac{\phi'_{\ell m}(r_q)}{\phi_{\ell m}(r_q)} \right|_{b_q} = \left. \frac{u_{\ell}^{q'}(r_q)}{u_{\ell}^q(r_q)} \right|_{b_q} \quad (II-23)$$

Escrevendo os vetores $\vec{r}_q$ ($p \neq q$) como (Fig. II-2)

$$\vec{r}_p = \vec{R}_{qp} + \vec{r}_q$$

tem-se, para $\epsilon - V_{MT}^{II} > 0$ e

$q, p \neq 0$

FIGURA II-2.

$$k n_{\ell}(kr_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) = k n_{\ell}(k|\vec{R}_{qp} + \vec{r}_q|) Z_{\ell m}\left(\frac{\vec{R}_{qp} + \vec{r}_q}{|\vec{R}_{qp} + \vec{r}_q|}\right) \quad (II-24)$$

Usando as propriedades do operador de translação o lado direito de (II-24) é escrito como:

$$k n_{\ell}(kr_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) = \sum_{\ell' m'} j_{\ell'}(kr_p) Z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) G_{\ell' m' \ell m}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) \quad (II-25)$$

onde

$$G_{\ell' m' \ell m}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) = 4\pi k \sum_{LM} i^{\ell' - \ell + L} I_{LM}(\ell' m' | \ell m) Z_{LM}(\hat{R}_{qp}) n_L(k R_{qp}) \quad (II-26)$$

$$I_{LM}(\ell' m' | \ell m) = \int d\Omega Z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) Z_{LM}(\hat{r}_q) Z_{\ell m}(\hat{r}_q)$$

sendo L restrito à faixa

$$|\ell' - \ell| \leq L \leq \ell' + \ell \quad \text{com a condição}$$

$$\ell' + \ell + L = \text{inteiro par} \quad \text{e} \quad M = m' - m$$

Se $p = 0$, chegaremos a

$$k j_{\ell}(kr_0) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) = \sum_{\ell', m'} j_{\ell'}(kr_q) Z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) G_{\ell' m' \ell m}^{q0}(k, \vec{R}_{q0}) \quad (\text{II-27})$$

com

$$G_{\ell' m' \ell m}^{q0}(k, \vec{R}_{q0}) = 4\pi k \sum_{LM} i^{\ell' - \ell + L} I_{LM}(\ell' m' | \ell m) Z_{LM}(\hat{R}_{q0}) j_L(kR_{q0})$$

Portanto próximo à superfície da esfera q ($q \neq 0$)

$$\begin{aligned} \psi_{II}(\vec{r}) &= \sum_{\ell', m'} A_{\ell' m'}^q k n_{\ell'}(kr_q) Z_{\ell' m'}(\hat{r}_q) + \\ &+ \sum_{p \neq q} \sum_{\ell'' m''} \sum_{\ell' m'} G_{\ell'' m'' \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) A_{\ell' m'}^p j_{\ell''}(kr_q) Z_{\ell'' m''}(\hat{r}_q) \end{aligned} \quad (\text{II-28})$$

Para aplicar a condição (II-23) extraímos de (II-28) a componente (ℓ, m)

$$\phi_{\ell m} = A_{\ell m}^q k n_{\ell}(kr_q) + \sum_{p \neq q} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) A_{\ell' m'}^p j_{\ell}(kr_q) \quad (\text{II-29})$$

Então:

$$\frac{u_{\ell}^q(b_q, \epsilon)}{u_{\ell}^q(b_q, \epsilon)} = \frac{k^2 n_{\ell}(kb_q) A_{\ell m}^q + k j_{\ell}(kb_q) \sum_{p \neq q} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) A_{\ell' m'}^p}{k n_{\ell}(kb_q) A_{\ell m}^q + j_{\ell}(kb_q) \sum_{p \neq q} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) A_{\ell' m'}^p} \quad (\text{II-30})$$

ou

$$\frac{k W \left[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), n_{\ell}(kb_q) \right]}{W \left[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), j_{\ell}(kb_q) \right]} A_{\ell m}^q + \sum_{p \neq q} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) A_{\ell' m'}^p = 0$$

Extendendo esse procedimento aos casos $q = 0$, e $\epsilon - v_{MT}^{II} < 0$, chega-se à equação secular para os coeficientes $A_{\ell m}^p$

$$\sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} \left[t_{q\ell}^{-1}(k, b_q) \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) \right] A_{\ell m}^p = 0 \quad (\text{II-31})$$

com

$$t_{q\ell}^{-1}(k, b_q) = \frac{W \left[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), f_{\ell}(kb_q) \right]}{W \left[u_{\ell}^q(b_q, \epsilon), g_{\ell}(kb_q) \right]} \quad (\text{II-32})$$

e

$$G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) = \sum_L C_{L, \ell', \ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Z_{L, m' - m}(\hat{R}_{qp}) f_L(k R_{qp}) \quad (\text{II-33})$$

onde foram usadas as notações

$$f_{\ell}(kr) = \begin{cases} k j_{\ell}(kr), & q \text{ ou } p = 0 \\ k n_{\ell}(kr), & q, p \neq 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} \epsilon - V_{MT}^{II} > 0 \\ \epsilon - V_{MT}^{II} < 0 \end{matrix} \quad (\text{II-34})$$

$$g_{\ell}(kr) = \begin{cases} n_{\ell}(kr) & q = 0 \\ j_{\ell}(kr) & q \neq 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} \epsilon - V_{MT}^{II} > 0 \\ \epsilon - V_{MT}^{II} < 0 \end{matrix}$$

$$C_{L, \ell', \ell} = \begin{cases} 4\pi i^{\ell' - \ell + L}, & \epsilon - V_{MT}^{II} > 0 \\ 4\pi (-1)^{\ell' - \ell}, & \epsilon - V_{MT}^{II} < 0 \end{cases}$$

Para que o sistema de equações em (II-31) tenha solução não trivial, o determinante deve se anular:

$$\det \left| t_{q\ell}^{-1}(k, b_q) \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{qp}(k, \vec{R}_{qp}) \right| = 0 \quad (\text{II-35})$$

O determinante acima depende parametricamente de ϵ (via k) e assim os autovalores são encontrados variando-se ϵ até que a condição (II-35) seja satisfeita.

Como já dissemos, as equações do MS-X α devem ser resolvidas iterativamente, até a autoconsistência. Esse processo é iniciado estipulando-se um potencial "muffin-tin" tentativa e para esse $V_{MT}(\vec{r})^i$, juntamente com um conjunto de autovalores tentativa $\{\epsilon_i\}^i$, as equações (II-3) são resolvidas por integração numérica fornecendo o conjunto de funções radiais $\{u_\ell^p(r, \epsilon)\}$. Com esses dados, monta-se a matriz secular (II-31). Varia-se cada ϵ_i até que o determinante em (II-35) se anule e, uma vez obtidos os ϵ_i corretos para o potencial inicial, a função de onda é normalizada e através da equação de Poisson um novo potencial $V_{MT}(\vec{r})^f$ é construído, utilizando para o potencial de troca a aproximação local^{49a}

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \sum_i n_i \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (II-36)$$

sendo os n_i números de ocupação. Neste trabalho, o parâmetro α é aquele calculado por Schwarz^{49b}. Esse potencial final vai realimentar o ciclo, sendo o procedimento repetido até que a máxima diferença entre $V_{MT}(\vec{r})^i$ e $V_{MT}(\vec{r})^f$ seja menor que algum critério de convergência estabelecido.

Cada iteração envolve a resolução do determinante (II-35) tantas vezes quantas sejam necessárias para que se obtenha todo o conjunto $\{\epsilon_i\}$. A dimensão da matriz (II-31) depende do número de átomos incluído no aglomerado e da expansão em ondas parciais. Para um aglomerado de 20 átomos, por exemplo, levando a expansão em $\ell = 0, 1, 2$ para a esfera externa e para os 2 átomos centrais e $\ell = 0, 1$ para os 18 átomos restantes, teríamos a dimensão

$$\underbrace{9 \times 1}_{\text{esfera}} + \underbrace{9 \times 2}_{\text{átomos}} + \underbrace{4 \times 18}_{\text{demais}} = 99$$

externa centrais átomos

Entretanto, explorando a simetria do cristal a matriz (II-31) pode ser diagonalizada em blocos segundo as representações irredutíveis do grupo pontual a que pertença o aglomerado. No caso de um aglomerado de 20 átomos como acima em simetria D_{3d} , com a mesma expansão em ondas parciais, o determinante é quebrado em 6, e o determinante de maior dimensão a ser calculado tem dimensão 14 (referente à representação E_g). Para tanto, ao invés de se trabalhar com uma expansão nos harmônicos esféricos usuais, são selecionadas combinações adequadas de harmônicos que se transformem de acordo com as representações irredutíveis do grupo pontual de simetria do aglomerado.

II-B. TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO AGLOMERADO - MODELO PARA SÓLIDOS COVALENTES

Como frisamos no capítulo anterior, o sucesso de um modelo de aglomerados moleculares depende do tratamento correto dos orbitais não saturados da superfície do aglomerado, principalmente se o método de cálculo utilizado é autoconsistente, que é o caso do MS-X α .

Para visualizar o tipo de problema resultante da presença desses orbitais, consideremos os orbitais atômicos de um cristal covalente coordenado tetraedricamente como hibridizações sp^3 . A ligação entre os átomos é formada pela superposição de dois desses híbridos, centrados em átomos adjacentes: cada ligação abriga então 2 elétrons, e temos 4 ligações em torno de cada centro atômico.

Consideremos agora os orbitais de superfície do aglomerado; esses orbitais não são saturados, estão ocupados por apenas 1 elétron. A energia de cada orbital desse tipo deve estar próxima à média entre as energias dos orbitais ligantes e antiligantes o que os coloca, senão dentro, certamente nas vizinhanças da faixa proibida fundamental.

Esse fato, mesmo em um cálculo não auto-consistente, pode provocar e usualmente provoca dois tipos de efeito. Em primeiro lugar pode mascarar totalmente a estrutura de faixas de modo que o espectro de energias para o aglomerado simplesmente não exiba uma faixa proibida⁴⁶. Ainda, como esses orbitais de superfície podem estar energeticamente misturados aos orbitais ligantes e só deveriam ser ocupados por 1 elétron, sua presença implica em que orbitais ligantes estarão desocupados ou parcialmente ocupados.

Consideremos agora explicitamente a interação entre orbitais atômicos: na construção dos orbitais moleculares a partir das hibridizações sp^3 , não vão aparecer orbitais formados apenas por orbitais de superfície, e a identificação da contribuição desses últimos orbitais se torna inviável na prática.

Se o cálculo é auto-consistente o problema é agravado pois a densidade de carga dos orbitais de superfície tenderá a penetrar o aglomerado, um efeito esperado em superfícies⁵⁶ porém altamente irreal quando se estuda um defeito através de um aglomerado.

O procedimento usual de saturação dos átomos de superfície do aglomerado por átomos de hidrogênio (SH) exerce portanto duas funções importantes: abaixa a energia dos orbitais de superfície, deixando livre a faixa proibida fundamental e fornece a cada orbital de superfície 1 elétron, impedindo que orbitais

ligantes fiquem desocupados. Outros tratamentos foram propostos para os orbitais de superfície, incluindo o simples fornecimento de elétrons ao aglomerado³⁷.

Adotando o procedimento SH foram obtidos resultados bastante bons para a estrutura eletrônica de aglomerados dentro de formalismos distintos, desde o MS-X α ^{40,41,53} até a EHT³⁵. Talvez o pior aspecto do SH seja exatamente o fato de os orbitais de superfície serem incluídos na faixa de valência pois, não fosse a própria estrutura de aglomerados que já favorece uma distinção energética entre os níveis de átomos internos e externos, a diferença de energia entre uma ligação Si-Si e Si-H certamente colocará os níveis oriundos dos orbitais de superfície próximos ao topo da faixa.

Ora, a descrição correta dos estados com níveis no topo da faixa de valência é um ponto extremamente importante principalmente no estudo de defeitos pois, em primeiro lugar, deles dependerá a definição mesma da estrutura de faixas e, além disso, serão desses estados que muito provavelmente vão ser construídos os estados introduzidos pela impureza na faixa proibida.

O modelo proposto por Fazzio, Leite e De Siqueira e utilizado neste trabalho objetiva também limpar a faixa proibida com a remoção dos orbitais de superfície, sem porém incluí-los na faixa de valência.

Consideremos novamente a estrutura eletrônica do aglomerado em termos das hibridizações sp^3 . Em um aglomerado com N átomos teremos um número total de elétrons de valência n_T dos quais somente n_V vão participar das ligações internas, enquanto os restantes $n_S = n_T - n_V$ ocupariam orbitais de superfície. Se interpretarmos a faixa de valência como sendo formada pelo conjunto de orbitais ligantes, deveremos remover esses n_S elétrons

para que tenhamos a faixa de valência totalmente ocupada e a faixa de condução vazia como no cristal. Esses n_s elétrons são, de acordo com o modelo adotado, transferidos para uma esfera de Watson⁵⁷ coincidente com a esfera "muffin-tin" externa.

A esfera de Watson tem a função de criar um potencial do tipo (em unidades atômicas)

$$V_W = \begin{cases} \frac{2Q_W}{b_o} & r_o \leq b_o \\ \frac{2Q_W}{r_o} & r_o > b_o \end{cases}$$

ou seja, é como se a carga $Q_W = n_s$ dos elétrons transferidos para essa esfera fosse uniformemente distribuída na superfície, criando um potencial estabilizador no interior do aglomerado.

Os elétrons, uma vez transferidos para a esfera de Watson, não participam mais do processo de auto-consistência e portanto a carga dos orbitais de superfície não mais penetra o aglomerado. Além disso, com esse procedimento os níveis de energia dos orbitais de superfície sobem relativamente à faixa proibida, de modo a interferir o mínimo possível na estrutura da faixa de valência.

Este modelo foi aplicado inicialmente ao estudo de defeitos em GaAs, e os resultados foram altamente satisfatórios⁴²⁻⁴⁴.

CAPÍTULO III

ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE Si

III-A. MODELOS DE AGLOMERADOS

O estudo de um cristal perfeito através de modelos de aglomerados é motivado pelo interesse no estudo de defeitos localizados, porém para que isso seja possível é necessário que o modelo consiga reproduzir de maneira suficientemente segura a estrutura eletrônica do sólido. Em um aglomerado as informações derivadas da simetria translacional são perdidas mas a simetria do cristal pode ainda ser explorada mediante o uso do grupo de rotações. O grupo espacial do silício é o O_h^7 , que contém a inversão pelo ponto médio da ligação. Isto significa que um aglomerado para o estudo do Si pode ser centrado tanto em um sítio atômico como no ponto médio do eixo Si-Si, levando aos dois grupos pontuais T_d e D_{3d} , respectivamente. A escolha da simetria do aglomerado vai depender do tipo de defeito a ser implantado, ou seja, de qual é a simetria mais alta em que o defeito pode ser estudado. No caso de um defeito simples como a monovacância ideal ou uma impureza substitucional a simetria será a T_d , ao passo que para um defeito complexo da estrutura da divacância ideal a simetria mais apropriada será a D_{3d} .

Modelos de aglomerados em simetria T_d foram utilizados por Larkins³⁵ para o estudo da monovacância ideal e impurezas substitucionais em Si, utilizando a EHT. O autor coloca algumas questões quanto ao número de átomos incluídos no aglomerado. Devido à estrutura do cristal de Si, os segundos vizinhos a qualquer átomo estão covalentemente ligados aos quintos vizinhos ao mesmo átomo. Dessa forma, Larkins recomenda que o aglo-

merado seja construído adicionando-se camadas de vizinhos por ordem de ligação, para evitar que fiquem orbitais flutuantes de superfície no interior do aglomerado. Aglomerados assim construídos poderiam ter 5, 17, 41 ou 47 átomos, incluindo até os 50s vizinhos. Cabe ressaltar que o trabalho de Messmer e Watkins no diamante³³, que tem a mesma estrutura que o silício, utiliza aglomerados de 35 átomos em simetria T_d .

Larkins calcula a estrutura eletrônica de aglomerados de 5, 17, 29, 35, 41 e 47 átomos, todos eles sem tratamento dos orbitais flutuantes. Esse procedimento é justificado pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de Si e de H, o que, segundo o autor, torna o átomo de H um saturador inadequado.

A largura da faixa proibida (LFP) é definida por Larkins como a diferença entre autovalores para o primeiro orbital de ocupado e o mais alto orbital ocupado (Teorema de Koopmans^{49a}), como é usual. Em um cálculo sobre um aglomerado finito é de se esperar que essa largura seja excessivamente grande, e que vá se aproximando do valor para o cristal real conforme aumente o número de átomos. Mostramos na Tabela III-1 os resultados obtidos por Larkins para a LFP para os diferentes aglomerados, onde essa tendência fica evidenciada, apesar de os valores não sofrerem uma variação uniforme com o tamanho do aglomerado. O menor valor é obtido para o aglomerado de 41 átomos (4.28 eV), para o qual a largura da faixa de valência (LFV) é 13.75 eV.

A simetria do orbital mais alto ocupado, que poderia ser relacionado ao topo da faixa de valência, não é explicitada pelo autor para os dois aglomerados menores porém para os demais aglomerados essa simetria varia entre t_2 e t_1 . Ambas as representações são triplamente degeneradas, porém um orbital molecular de simetria t_1 não tem componentes no átomo central e, da

T A B E L A III-1

Largura da faixa proibida (LFP) e largura da faixa de valência (LFV) obtidas para o Si através de métodos de aglomerados, usando diferentes técnicas para resolver a equação de Schrödinger de um elétron

Aglomerado	Larkins ^a EHT						Cartling ^b MS-X α	Kenton e Ribarsky ^c LCAO - "ab initio" (5Si, 12H) Si-H = 1.48 Å Si-H = 2.315 Å
	5Si	17Si	29Si	35Si	41Si	47Si		
LFP ("gap") eV	7.27	5.34	4.80	4.98	4.28	4.29	1.02 ^d	$\left\{ \begin{array}{l} \sim 13.0 \\ \sim 11.9^e \end{array} \right.$
LFV ("band width) eV					13.75		9.62	~ 11.0
Simetria do orbital mais alto ocupado		t ₂	t ₂	t ₂	t ₁	t ₁	t ₁	t ₂ t ₁

a) Referência 35a (Teorema de Koopmans)

b) Referência 41a (Teorema de Koopmans); I denota esfera intersticial

c) Referência 59 (Teorema de Koopmans)

d) Estado de Transição (ver referência 49a)

e) Δ SCF

simetria T_{25}' do topo da faixa de valência, poderíamos esperar que o último orbital ocupado no aglomerado fosse de simetria t_2^{58} . Entretanto, como já frisamos, os cálculos de Larkins não incluem tratamento para os orbitais de superfície e isso pode resultar em uma definição imprecisa do topo da faixa.

O procedimento SH para o tratamento dos orbitais de superfície foi utilizado posteriormente por Cartling⁴¹ dentro do formalismo do MS-X α . O aglomerado utilizado, também em simetria T_d , é constituído de 5 átomos de Si (central + 4 primeiros vizinhos) que têm suas ligações completadas pela inclusão de 12 átomos de H na geometria cristalina. Cartling tenta ainda corrigir o potencial "muffin-tin" com a introdução de "esferas vazias" na região intersticial, onde o potencial é também esfericamente simétrico; além disso o autor testa também a convergência dos resultados quanto à expansão em ondas parciais, e conclui que o uso da base mínima ($\ell = 0, 1$ para as esferas atômicas de Si e $\ell = 0$ para os de H) já é satisfatório. O parâmetro α é o mesmo para todas as regiões ($\alpha = 0.72751$)^{49b}.

Um aspecto importante em um modelo de aglomerados é o grau de equivalência de átomos de diferentes camadas, e para tanto a carga de valência contida em cada esfera atômica pode fornecer uma boa estimativa. Cartling obtém uma diferença de 0.91e entre o átomo central e os átomos da primeira camada, ou seja, quase um elétron a menos em cada um dos 4 átomos. A carga total espalhada na região II é 8.83 e 8.39e respectivamente para os aglomerados (5Si,12H) e (5Si,12H,4I) (com 4 esferas intersticiais), correspondendo a $\sim 28\%$ do total dos elétrons de valência. Um ponto interessante é que existe uma tendência à concentração de cargas no interior das esferas intersticiais, completamente fora do eixo de ligação.

Mostramos também na Tabela III-1 os resultados obtidos por Cartling para a LFP e a LFV para os aglomerados (5Si,12H) e (5Si,12H,4I). Contrariando a expectativa, a LFP obtida pelo autor é sempre levemente menor que o valor experimental. Vemos ainda que o procedimento SH coloca o orbital $1t_1$ no topo da faixa de valência. O autor não especifica quais as contribuições atômicas mais fortes na formação de cada orbital molecular mas, como já dissemos, o átomo central não contribui para orbitais de simetria t_1 , e podemos estimar que a presença de átomos de hidrogênio na segunda vizinhança tenha contribuição importante para a localização desse nível.

Recentemente Kenton e Ribarsky⁵⁹ utilizaram também o procedimento SH para o tratamento dos orbitais de superfície de aglomerados de Si. O cálculo foi realizado dentro de um formalismo LCAO - "ab initio" autoconsistente sobre aglomerados de 5 átomos de Si saturados por 12 átomos de H em simetria tetraédrica. Os autores investigam a influência do tratamento da superfície, como representado pela escolha da distância de ligação Si-H, sobre a estrutura eletrônica do aglomerado; essa distância é variada desde o valor esperado para uma ligação real Si-H até a distância Si-Si no cristal. Kenton e Ribarsky concluem que a densidade de carga na região central do aglomerado não é afetada de maneira intensa pela posição dos átomos de H, entretanto, corroborando nossa afirmação, a estrutura de níveis no topo da faixa de valência é fortemente afetada pela distância de ligação Si-H, assim como o valor para a LFP. Na verdade, na opinião dos autores, a distância Si-H pode ser usada para ajustar a colocação dos níveis oriundos dos orbitais de superfície.

Mostramos na Tabela III-1 os resultados de Kenton e Ribarsky para duas distâncias representativas: o primeiro valor é

o que minimiza a energia total LCAO do aglomerado, e o segundo coloca os átomos de H na geometria do cristal. Na Tabela, ΔSCF significa diferenças entre energias totais autoconsistentes.

A análise da Tabela III-1 nos mostra a importância da autoconsistência, mesmo em se tratando da simulação do cristal perfeito: os resultados para a LFP de Cartling e Kenton e Ribarsky (ΔSCF) para aglomerados pequenos são já muito melhores que os de Larkins e Kenton e Ribarsky (Teorema de Koopmans^{49a}). Além disso fica patente a influência do procedimento SH na definição do topo da faixa de valência.

Essas informações confirmam que o MS-X α , dentro de um modelo mais realístico para o tratamento dos orbitais de superfície, pode fornecer uma descrição segura da estrutura eletrônica do cristal de Si, o que de fato verificamos na próxima seção.

III-B. MODELO DE AGLOMERADO UTILIZADO NESTE TRABALHO: SATURAÇÃO DOS ORBITAIS DE SUPERFÍCIE ATRAVÉS DA ESFERA DE WATSON

Como já dissemos, a escolha da simetria do aglomerado deve ser determinada pelo defeito a ser estudado e assim construímos aglomerados em simetria T_d para o estudo de defeitos simples, e D_{3d} para o estudo de pares de defeitos vizinhos na rede.

As características de aglomerados em simetria T_d já foram discutidas na seção anterior, e assim passamos a analisar aglomerados na simetria D_{3d} . O menor aglomerado que pode ser construído nesta simetria é constituído de 8 átomos, incluindo 2 átomos centrais e os 6 átomos que completam suas ligações (correspondentes às esferas hachuradas na Figura III-1). Dividindo os átomos por classes de equivalência teríamos 2 átomos tipo 2 e

6 átomos tipo 3, ou seja, os dois átomos centrais podem ser intercambiados por meio das operações de simetria do grupo D_{3d} , o mesmo acontecendo com os átomos tipo 3 (a classe de equivalência "1" é reservada para a esfera externa).

FIGURA III-1. Esquema do aglomerado de 20 átomos em simetria D_{3d} .

Para saturar as ligações dos 6 átomos externos são necessários outros 18 átomos, divididos em 2 classes de equivalência: 12 átomos tipo 4, cada um deles ligado a um átomo tipo 3 e a outro átomo tipo 4 (esferas em branco na Fig. III-1), e 6 átomos tipo 5, cada um deles ligados a um átomo tipo 3 segundo uma direção (111). Teríamos então no total 26 átomos porém ficariam no interior da esfera externa outros 6 átomos, ligados cada um deles a dois átomos tipo 4, e que deveriam portanto ser incluídos resultando em um aglomerado com 32 átomos. Podemos também estudar aglomerados com 20 átomos, ou seja, excluir os átomos tipo 5 e diminuir o raio da esfera externa. Com isso, entretanto, temos orbitais flutuantes de superfície no interior do aglomerado, já na primeira vizinhança a um átomo central, e os resultados obtidos através do estudo desse aglomerado devem ser analisados com cuidado especial. O aglomerado de 20 átomos é o que mostramos na Figura III-1.

Neste trabalho estudamos aglomerados de 8 e 20 átomos em simetria D_{3d} , e de 17 átomos em simetria T_d (Figura III-2), que designamos por (8Si), (20Si) e (17Si) respectivamente. Para o aglomerado (17Si) temos 4 classes de equivalência: 1 átomo tipo 2 (central), 4 átomos tipo 3 (10s vizinhos) e 12 átomos tipo 4 (20s vizinhos), sendo a classe de equivalência "1" reservada para a esfera externa.

Mostramos na Tabela III-2 as características de cada aglomerado, quanto aos parâmetros "muffin-tin" e índices da expansão em ondas parciais. O raio "muffin-tin" das esferas atômicas é o mesmo para todos os centros, $b = 2.222$ a.u., correspondendo aos átomos colocados segundo uma constante de rede $a = 5.43$ Å, e o parâmetro para o potencial de troca é o mesmo para todas regiões, igual ao valor calculado por Schwarz^{49b} para o Si atômico ($\alpha = 0.72751$).

FIGURA III-2. Esquema do aglomerado de 17 átomos em simetria T_d .

T A B E L A III-2

Características dos aglomerados utilizados para o estudo do cristal do Si.

AGLOMERADO	Nº DE CENTROS ^a	Nº DE TIPOS DE CENTRO	DIMENSÃO DO MAIOR DETERMINANTE	RAIO DA ESFERA EXTERNA ^b	EXPANSÃO EM ONDAS PARCIAIS	Nº DE ORBITAIS DE SUPERFÍCIE	COMPOSIÇÃO DA FAIXA DE VALENÇA
(8Si)	9	3	7	7.8	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 0, 1, 2 \text{ centros } 1, 2 \\ \lambda = 0, 1 \text{ centro } 3 \end{array} \right.$	18	$2a_{1g} + 1e_g + 1a_{2u} + 1e_u$
(20Si)	21	4	14	9.8	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 0, 1, 2 \text{ centros } 1, 2 \\ \lambda = 0, 1 \text{ centros } 3, 4 \end{array} \right.$	30	$\left\{ \begin{array}{l} 4a_{1g} + 1a_{2g} + 4e_g + \\ 2a_{1u} + 2a_{2u} + 4e_u \end{array} \right.$
(17Si)	18	4	14	9.5	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = 0, 1, 2 \text{ centros } 1, 2 \\ \lambda = 0, 1 \text{ centros } 3, 4 \end{array} \right.$	36	$2a_1 + 1e + 1t_1 + 3t_2$

a) incluindo a esfera externa

b) em unidades atômicas

A última coluna dessa tabela exige um comentário adicional. Considerando novamente a faixa de valência como sendo formada pelas ligações internas ao aglomerado (ligações entre átomos do aglomerado) e cada ligação em termos das hibridizações sp^3 , podemos com o auxílio da teoria de grupos obter uma estimativa da composição da faixa de valência, ou seja, de quais são os orbitais moleculares simetrizados que irão resultar das ligações que formam a faixa. Como sô consideramos as ligações internas, os orbitais de superfície estão excluídos.

Como exemplo tomemos o aglomerado de 20 átomos da Figura III-1. Chamaremos cada ligação entre átomos i,j de $\phi_{i,j}$, sendo os átomos numerados segundo o esquema da Figura III-3; como tratamos de ligações covalentes, $\phi_{i,j} \equiv \phi_{j,i}$. Apenas por motivos de clareza, para enumeração dos orbitais moleculares separamos as ligações em camadas que unem átomos de determinados tipos. As camadas de ligações escolhidas são:

eixos de simetria:

- 1 - C_3, S_6
- 2 - C_{2xy}
- 3 - C_{2yx}
- 4 - C_{2y}

os planos diedrais
contêm os átomos:

- (3,2,5,6)
- (7,2,5,8)
- (9,2,5,10)

FIGURA III-3. Esquema de numeração dos átomos do aglomerado (20Si) para a aplicação da teoria de grupos.

Camada Central: une entre si os dois átomos de tipo 2 (1 ligação).

1ª Camada: une os átomos de tipo 3 aos correspondentes átomos de tipo 2 (6 ligações).

2ª Camada: une os átomos de tipo 4 aos correspondentes átomos de tipo 3, e inclui as ligações entre átomos de tipo 4 (18 ligações).

Segundo a teoria de grupos, o número de vezes que determinada representação irredutível R contribui para a função de determinada configuração pode ser obtida por

$$n_R = \frac{1}{h} \sum_0 \chi_0(\Psi) \chi_0(R)$$

onde h é a ordem do grupo, a somatória é sobre todas as operações de simetria do grupo e χ é o caráter da configuração ($\chi_0(\Psi)$) e da representação ($\chi_0(R)$).

No caso $\Psi_{\text{camada}} = \{\phi_{i,j}\}_{\text{camada}}$ pode ter dimensão até 18, e a matriz O , que representa a operação O , pode ter dimensão 18×18 . As operações do grupo D_{3d} são a identidade (E), as 2 rotações de $2\pi/3$ em torno do eixo principal de simetria (C_3), as 3 rotações de π em torno dos eixos de simetria perpendiculares ao eixo principal (C_2), a inversão (J), as 3 reflexões pelos planos diedrais (σ_d) e as 2 roto-reflexões de $\pi/3$ em torno do eixo principal (S_6). Os eixos e planos estão indicados na Figura III-3.

Sendo $\chi_0(\Psi)$ o traço da matriz O , devemos testar o resultado da aplicação

$$O \Psi = \Psi'$$

e buscar quais as ligações $\phi_{i,j}$ não sofrem permutação dentro

de uma ordem dos $\{\phi_{i,j}\}$ qualquer (e que fornecem, portanto, os elementos diagonais de O). Podemos assim construir a tabela de caracteres para as camadas de ligações:

Camada Central: $\Psi_{\text{central}} = \phi_{2,5}$

A ligação $\phi_{2,5}$ está sobre o eixo principal do aglomerado e portanto

$$\chi_0(\Psi_{\text{central}}) = 1, \text{ qualquer } O \text{ de } D_{3d}.$$

1ª Camada: $\Psi_{1aC.} = (\phi_{2,3}\phi_{2,7}\phi_{2,9}\phi_{5,6}\phi_{5,8}\phi_{5,10})$

Especificando operação por operação, temos

$$E \Psi_{1aC.} = \Psi_{1aC.} \implies \chi_E(\Psi_{1aC.}) = 6$$

$$C_3 \Psi_{1aC.} = (\phi_{2,7}\phi_{2,9}\phi_{2,3}\phi_{5,8}\phi_{5,10}\phi_{5,6})$$

$$\implies \chi_{C_3}(\Psi_{1aC.}) = 0$$

$$C_2 \Psi_{1aC.} = (\phi_{5,8}\phi_{5,6}\phi_{5,10}\phi_{2,7}\phi_{2,3}\phi_{2,9})$$

$$\implies \chi_{C_2}(\Psi_{1aC.}) = 0$$

$$J \Psi_{1aC.} = (\phi_{5,6}\phi_{5,8}\phi_{5,10}\phi_{2,3}\phi_{2,7}\phi_{2,9})$$

$$\implies \chi_J(\Psi_{1aC.}) = 0$$

$$S_6 \Psi_{1aC.} = (\phi_{5,8}\phi_{5,10}\phi_{5,6}\phi_{2,7}\phi_{2,9}\phi_{2,3})$$

$$\implies \chi_{S_6}(\Psi_{1aC.}) = 0$$

$$\sigma_d \Psi_{1aC.} = (\phi_{2,7}\phi_{2,3}\phi_{2,9}\phi_{5,8}\phi_{5,6}\phi_{5,10})$$

$$\implies \chi_{\sigma_d}(\Psi_{1aC.}) = 2$$

2ª Camada: $\Psi_{2aC.} = (\phi_{3,4}\phi_{3,12}\phi_{7,14}\phi_{7,16}\phi_{9,18}\phi_{9,20}$

$$\phi_{6,11}\phi_{6,13}\phi_{8,15}\phi_{8,17}\phi_{10,19}\phi_{10,21}$$

$$\phi_{4,17}\phi_{12,21}\phi_{14,19}\phi_{11,16}\phi_{15,18}\phi_{13,21}).$$

Por operações das classes C_3 , S_6 , σ_d e J todas as ligações são deslocadas, mas por operações da classe C_2 2 ligações se conservam, por exemplo

$$C_{2y} \phi_{4,17} = \phi_{17,4} \quad , \quad C_{2y} \phi_{11,16} = \phi_{16,11}$$

$$\text{assim} \quad \chi_E(\Psi_{2aC.}) = 18$$

$$\chi_{C_3} = \chi_{S_6} = \chi_{\sigma_d} = \chi_J(\Psi_{2aC.}) = 0$$

$$\chi_{C_2}(\Psi_{2aC.}) = 2$$

A tabela de caracteres completa para as ligações do aglomerado fica

Ψ	E	$2C_3$	$3C_2$	J	$2S_6$	$3\sigma_d$
Camada Central	1	1	1	1	1	1
1ª Camada	6	0	0	0	0	2
2ª Camada	18	0	2	0	0	0

Cada uma dessas representações pode agora ser reduzida normalmente pelo teorema de ortogonalidade, resultando nas seguintes composições:

$$\text{Camada Central: } 1a_{1g}$$

$$1ª \text{ Camada: } 1a_{1g} + 1e_g + 1a_{2u} + 1e_u$$

$$2ª \text{ Camada: } 2a_{1g} + 1a_{2g} + 3e_g + 2a_{1u} + 1a_{2u} + 3e_u$$

Os resultados na Tabela III-2 são a soma das 2 camadas mais internas para o aglomerado de 8 átomos. Cálculo análogo na simetria T_d produz os resultados para o aglomerado de 17 átomos.

O número de orbitais de superfície em cada aglomerado

(6ª coluna da Tabela III-2) sai naturalmente das considerações acima, lembrando que $n_T = 4N$ e que $n_V = 14, 32$ e 50 para os aglomerados de 8, 17 e 20 átomos, respectivamente.

A transferência desses n_S elétrons para a esfera de Watson deve ser feita, na prática, de maneira gradual durante o processo iterativo para evitar uma variação muito brusca no potencial do aglomerado. Mostramos na Figura III-4 a evolução do espectro de energias para o aglomerado (8Si) durante o processo de autoconsistência. Os resultados para esse aglomerado foram escolhidos para ilustrar esse desenvolvimento apenas por simplicidade; na figura, o símbolo $+$ indica o topo da faixa de valência, o símbolo $*$ indica o mais alto orbital ocupado e Q_W é a carga (em elétrons) já transferida para a esfera de Watson. Podemos seguir nessa figura a formação da faixa proibida, e o alargamento da faixa de valência.

Na Figura III-5 expomos os espectros de energia autoconsistentes para os três aglomerados, já em uma escala relativa ao topo da faixa de valência, que é colocado no zero de energia. Os níveis são designados de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria adequado, T_d ou D_{3d} .

Analizando esses resultados, podemos verificar que a previsão da teoria de grupos para a composição da faixa de valência foi confirmada exatamente para os aglomerados (8Si) e (17Si), mas que para o aglomerado (20Si) temos uma simetria trocada $a_{1u} \leftrightarrow a_{2u}$. Como já comentamos temos nesse caso orbitais de superfície no interior do aglomerado, o que não ocorre para os outros dois aglomerados. Esse fato provocou a inclusão de um orbital a_{2u} a mais na faixa de valência, forçando para fora dela um orbital a_{1u} , que ficou finalmente localizado a 1.12 eV acima do topo da faixa de valência. Esse orbital deveria na verda-

FIGURA III-4. Ilustração do processo de transferência de elétrons para a esfera de Watson durante o processo de autoconsistência, para o aglomerado (8Si).

FIGURA III-5. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados utilizados neste trabalho para o estudo do cristal de Si. Indicamos também o resultado experimental (EXP) para LFP e LFV.

de fazer parte da faixa de valência e não pode ser tratado em igualdade com os demais orbitais desocupados. Em particular, esse orbital não pode ser usado para definir o fundo da faixa de condução, e conseqüentemente não está mostrado na figura e é deixado desocupado quando estudamos defeitos por intermédio desse aglomerado. É importante complementar que esse orbital realmente se comporta como orbital de valência quando da implantação de defeitos, permanecendo virtualmente inalterado tanto em relação à distribuição de carga quanto à localização do nível de energia.

As distribuições de carga por orbital, normalizadas a 1 elétron, para os orbitais da faixa de valência dos três aglomerados estão nas Tabelas III-3 a III-5. Podemos notar que o orbital mais baixo da faixa de valência tem contribuição bem definida do átomo central para o aglomerado (17Si) e dos dois átomos centrais para os aglomerados (8Si) e (20Si). Os orbitais no topo da faixa de valência têm sempre contribuição significativa das camadas mais externas para os dois aglomerados menores, porém para o aglomerado (20Si) isso não ocorre. Comparando as Tabelas III-4 e III-5 vemos que os orbitais no fundo ($1a_{1g}$ e $1a_{2u}$) e no topo ($4e_g$, $4a_{1g}$ e $4e_u$) da faixa de valência do aglomerado (20Si) podem ser relacionados aos 6 átomos mais internos. Esse fato confere maior segurança quanto à definição do topo da faixa de valência. Além disso a simetria e_g do orbital mais alto ocupado para os dois aglomerados em D_{3d} é compatível com a simetria Γ'_{25} do topo da faixa de valência do Si⁵⁸; cabe ressaltar que, com o procedimento adotado para o tratamento dos orbitais de superfície, também para o aglomerado em T_d a simetria do orbital mais alto ocupado, t_2 , é a esperada⁵⁸.

T A B E L A III-3

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado (17Si).

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	ÁTOMO CENTRAL (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 2)	2ª CAMADA (tipo 4)	REGIÃO II	REGIÃO III
1a ₁ (2.0)	-9.57	0.48	0.30	0.01	0.21	—
2a ₁ (2.0)	-5.06	0.23	0.50	0.08	0.19	—
1e (4.0)	-0.08	—	0.25	0.49	0.25	—
1t ₁ (6.0)	-0.01	—	0.22	0.53	0.25	—
1t ₂ (6.0)	-7.01	0.05	0.70	0.06	0.19	—
2t ₂ (6.0)	-0.80	0.25	0.32	0.17	0.25	—
3t ₂ (6.0)	0.00	0.04	0.24	0.47	0.25	—

T A B E L A III-4

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado (8Si).

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	ÁTOMOS CENTRAIS (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 3)	REGIÃO II	REGIÃO III
1a _{1g} (2.0)	-7.77	0.76	0.05	0.19	—
2a _{1g} (2.0)	-0.01	0.44	0.34	0.22	—
1e _g (4.0)	—	0.18	0.61	0.21	—
1a _{2u} (2.0)	-5.76	0.72	0.10	0.18	—
1e _u (4.0)	-0.41	0.24	0.53	0.23	—

T A B E L A III-5

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado (20 Si).

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	ÁTOMOS CENTRAIS (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 3)	2ª CAMADA (tipo 4)	REGIÃO II	REGIÃO III
1a _{1g} (2.0)	-10.23	0.59	0.17	0.01	0.23	—
2a _{1g} (2.0)	-6.63	0.13	0.30	0.34	0.23	—
3a _{1g} (2.0)	-3.94	0.12	0.26	0.40	0.22	—
4a _{1g} (2.0)	-1.15	0.46	0.18	0.10	0.26	—
1a _{2g} (2.0)	-3.18	0.00	0.09	0.68	0.22	—
1e _g (4.0)	-7.06	0.03	0.57	0.17	0.22	—
2e _g (4.0)	-5.03	0.01	0.08	0.68	0.23	—
3e _g (4.0)	-2.35	0.05	0.15	0.59	0.21	—
4e _g (4.0)	0.00	0.23	0.32	0.16	0.28	—
1a _{1u} (2.0)	-5.29	0.00	0.04	0.73	0.23	—
1a _{2u} (2.0)	-8.83	0.42	0.34	0.02	0.22	—
2a _{2u} (2.0)	-5.25	0.25	0.32	0.23	0.20	—
3a _{2u} (2.0)	-1.46	0.06	0.21	0.53	0.20	—
1e _u (4.0)	-7.34	0.03	0.51	0.22	0.23	—
2e _u (4.0)	-4.53	0.02	0.16	0.59	0.22	—
3e _u (4.0)	-3.07	0.05	0.13	0.59	0.23	—
4e _u (4.0)	-0.44	0.30	0.29	0.12	0.28	—

T A B E L A III-6

Larguras da faixa proibida (LFP) e da faixa de valência (LFV) e distribuição total de carga (em elétrons) para as regiões dos aglomerados (17Si), (8Si) e (20Si). Os centros são numerados de acordo com as classes de equivalência; n'_S é o número de orbitais não saturados em cada centro atômico; Q é a carga total no interior de cada esfera atômica.

AGLOME RADO	LFP (eV)	LFV (eV)	CENTRO tipo	n' S	Q	CENTRO tipo	n' S	Q	CENTRO tipo	n' S	Q	REGIÃO II (%)	REGIÃO EXTERNA
(17Si)	1.977	9.572	2	0	13.452	3	0	12.892	4	3	10.794	7.405(23.14)	0.027
(8Si)	1.778	7.768	2	0	12.754	3	3	10.917				2.950(21.07)	0.030
(20Si)	1.733	10.227	2	0	13.476	3	1	12.112	4	2	11.549	11.700(23.39)	0.064

Mostramos na Tabela III-6 a distribuição total de carga, em elétrons, para os três aglomerados, juntamente com os valores para a LFP e a LFV.

O baixo valor de cargas no interior de esferas mais externas é decorrente do modelo adotado para o tratamento da superfície do aglomerado: se supusermos que retiramos 3 elétrons de cada 29 vizinho ao átomo central no aglomerado (17Si), por exemplo, deveríamos ter no máximo 11 elétrons no interior das esferas correspondentes. Como podemos verificar na Tabela III-6 o total de cargas no interior de cada esfera atômica, para os três aglomerados, é compatível com o modelo. A inequivalência entre átomos no aglomerado, como já comentamos na seção anterior, pode ser estimada a partir dos dados dessa tabela. Podemos agora comparar nosso resultado ao obtido por Cartling para a diferença entre a carga no interior da esfera central (tipo 2) e de uma esfera da primeira camada (tipo 3) para o aglomerado de 17 átomos: encontramos $\sim .6e$ enquanto aquele autor obtém $\sim .9e$. Isto indica mais uma vez que o nosso modelo fornece uma simulação mais realística do ambiente cristalino que o procedimento SH usual.

Os valores obtidos para a LFP são sempre maiores que o valor experimental, como é previsto para um aglomerado finito, mas não apresentam variação grande. Nesta tabela estamos mostrando os valores obtidos pela diferença direta entre autovalores; o teorema de Koopmans não é estritamente válido dentro de uma aproximação local para o termo de troca, entretanto resultados obtidos por estado de transição^{49a} mostraram mudança desprezível, ao menos no que concerne a LFP. Se compararmos nossos resultados aos expostos na Tabela III-1, podemos verificar que estão mais próximos dos resultados LCAO - "ab initio" de Kenton e Ribarsky (ΔSCF) quando a distância Si-H simula a geometria cristalina.

Os valores obtidos para a LFV, como esperado em uma descrição localizada do sólido, apresentam concordância melhor com o valor experimental. Uma comparação final de resultados para os modelos de aglomerados apresentados sem dúvida indica a maior adequação do modelo utilizado neste trabalho para a descrição do cristal puro de Si.

III-C. COMPARAÇÃO COM CÁLCULOS DE FAIXAS

Até aqui apresentamos resultados para a estrutura eletrônica do cristal puro de Si oriundos de modelos de aglomerados, que não exploram toda a simetria do problema; nesta seção discutiremos resultados derivados de cálculos de faixas, a colocação normal de um estudo que visasse o cristal per se.

A estrutura de faixas do Si foi obtida, entre outros, através de métodos convencionais como o APW^{60,61}, o OPW⁶² e pseudopotenciais empíricos⁶³ e rigorosos⁶⁴, com diferentes aproximações para o potencial de troca. Os dados da Tabela III-7 reúnem alguns desses resultados para pontos de simetria na faixa de valência e primeiras faixas de condução, e para o valor da primeira transição (indireta) da faixa proibida, juntamente a resultados experimentais.

Os dados de Chelikowsky e Cohen⁶³ derivam de um cálculo empírico de pseudopotenciais, com parâmetros ajustados para fornecer valores comparáveis aos experimentais para algumas transições selecionadas. A importância desse cálculo é que os autores se preocuparam em comparar resultados com vários tipos de experiências, conferindo à estrutura de faixas uma maior confiabilidade.

T A B E L A III-7

Resultados para a estrutura de faixas do Si.

	Szmulowicz ^a APW		Stöhr e Bross ^b APW		Stuckel e Euwema ^c OPW		Zunger e Cohen ^d Pseudopotencial Rigorous		Chelikowsky ^e e Cohen Pseudopotencial Empírico		Harker ^f e Larkins LUCA-CNDO		Experi- mental
	Autocon- sistente $\alpha = 0.79$	Não Auto- consistente	Autocon- sistente $\alpha = 2/3$	Autocon- sistente $\alpha = 1$	Autocon- sistente $\alpha = 2/3$	Autocon- sistente $\alpha = 1$	Autocon- sistente $\alpha = 1$	não local	$\alpha = 1$	Autoconsistente			
Γ_1, v	-11.44	-11.76	-12.04	-11.72	-12.04	-11.74	-12.20	-12.20	-12.36	-12.4	-12.4 ± 0.6 ^g		
Γ_{25}^i, v	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
Γ_{15}, c	3.30	2.82	2.44	2.96	2.33	2.79	2.48	2.48	3.42	8.3			
Γ_2^i, c	2.38	2.83	3.10	2.52	3.31	2.75	2.50	2.50	4.10	9.2	4.21 ± 0.02 ^h		
L_1, v	-6.33	-6.71	-7.12	-6.72	-7.14	-6.75	-7.21	-7.21	-6.96	-7.1	-6.4 ± 0.4 ^g		
X_1, c	2.28	1.27	—	~1.4	0.34	1.28	0.52	0.52	1.17	9.5			
Σ_1, min	~ -3.6	~ -4.0	—	-3.7	—	~ -3.8	-4.72	-4.72	-4.47	—	-4.7 ± 9		
LFP	2.06	1.12	0.27	1.21	0.32	1.10	0.5	0.5	1.12	1.12	1.12 ⁱ		

a) Referência 60 c) Referência 62 e) Referência 63 g) Referência 66 i) Referência 68

b) Referência 61 d) Referência 64 f) Referência 65 h) Referência 67

Cálculos de faixas mais recentes, baseados em formalismos mais rigorosos, estão representados nas primeiras colunas da Tabela III-7.

Alguns pontos importantes podem ser destacados a respeito dos resultados obtidos por esses métodos. Em primeiro lugar vemos que mesmo cálculos autoconsistentes, rigorosos, e explorando toda a simetria translacional do cristal, têm dificuldade em retratar fielmente a estrutura eletrônica do cristal de Si. Na verdade, podemos notar que a versão não-autoconsistente do método empregado por Szmulowicz⁶⁰ produz resultados melhores que os da versão autoconsistente, pelo menos quanto ao ordenamento dos pontos $\Gamma'_{2,c}$ e $\Gamma'_{15,c}$ e quanto aos valores para a LFP e LFV. Esses resultados derivam de um cálculo APW modificado para incluir correções ao potencial "muffin-tin" tanto na região intersticial como no interior das esferas atômicas, e com aproximação $X\alpha$ para o potencial de troca. Os resultados de Stöhr e Bross⁶¹ derivam de um cálculo semelhante, autoconsistente, e esses últimos autores atribuem o insucesso do método ao uso do potencial local $X\alpha$. Os resultados de Stuckel e Euwema⁶² vêm de um cálculo OPW também autoconsistente e com potencial de troca local $X\alpha$. Já os resultados de Zunger e Cohen⁶⁴ são provenientes de um cálculo autoconsistente com pseudopotenciais rigorosos, sem ajuste às propriedades do sólido, que não usa a aproximação local $X\alpha$ para o potencial de troca, e podemos constatar que a LFP é da ordem de metade do valor experimental, o mesmo acontecendo com o valor da transição $\Gamma'_{2,c} - \Gamma'_{25,v}$.

Um outro tipo de tentativa para obter a estrutura de faixas do Si é representada pela de Harker e Larkins⁶⁵. Os autores usam um método LCAO (CNDO) com células unitárias contendo até 128 átomos. O método, como já comentamos anteriormente, é

autoconsistente porém parametrizado e os resultados, também incluídos na Tabela III-7, são altamente insatisfatórios.

Assim, apesar de o Si ser um semiconductor já muito estudado, os resultados mais confiáveis para sua estrutura de faixas derivam ainda de um cálculo empírico.

Além disso, comparando as Tabelas III-7 e III-6, vemos que os valores obtidos para a LFP através dos aglomerados utilizados neste trabalho estão em melhor acordo com a experiência que alguns resultados de cálculos de faixas completos.

Como já comentamos, qualquer informação que dependa da simetria translacional do cristal é perdida em um modelo de aglomerados, assim não há como comparar resultados com dados para transições específicas entre faixas. Entretanto a curva de densidade de estados na faixa de valência para um aglomerado infinito deve se assemelhar à obtida por métodos convencionais de faixas e, além disso, deve poder ser comparada também a curvas experimentais de fotoemissão. Para um aglomerado pequeno como os usados neste trabalho, podemos obter uma estimativa da curva de densidade de estados usando a aproximação⁴²

$$D(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i) \sim \sum_i \frac{n_i}{(2\pi\sigma)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(E - \epsilon_i)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Apresentamos na Figura III-6 a curva de densidade de estados obtida para o aglomerado (20Si), com $\sigma = 0.73$ eV. Na mesma figura apresentamos também as curvas de densidade de estados obtidas para o Si⁶⁶ por emissão fotoelétrica nas regiões ultravioleta e raios-X (UPS e XPS). Para esta comparação, o zero de energia das três curvas foi ajustado⁶⁶. Os pontos Γ_1 , L_1 e Σ_{1min} foram localizados por Grobman e Eastman⁶⁶ para a curva de UPS por comparação com curvas de densidade de estados teóricas.

FIGURA III-6. Curvas de densidade de estados na faixa de valência: — Modelo de aglomerado (20Si); ---- Emissão fotoelétrica na região UV (UPS); -.-.- Emissão fotoelétrica na região raio-X (XPS).

Examinando a Figura III-6 podemos verificar a concordância entre a nossa curva teórica e as duas curvas experimentais. Em particular a largura da faixa de valência está em excelente acordo, e a localização dos pontos L_1 (~ -6.2 eV) e $\Sigma_{1\text{min}}$ (~ -4.8 eV) também está satisfatória. Uma comparação com os resultados de cálculos de faixas na Tabela III-7 mostram que, apesar de obtidos através de um cálculo sobre um aglomerado pequeno, nossos resultados demonstram que o modelo adotado neste trabalho consegue descrever o cristal puro de Si de maneira segura, dentro de um formalismo de primeiros princípios, podendo assim fornecer uma simulação realística do ambiente cristalino em torno de defeitos localizados.

Cabe ainda observar que: 1º) O modelo apresentado, sen

do baseado em um método autoconsistente, permite que se leve em conta a redistribuição de carga em torno do defeito. 2º) Permite ainda que se inclua, de uma maneira formalmente simples, efeitos de relaxação e distorção da rede em torno do sítio defeituoso. 3º) Em contraposição a métodos de pseudopotenciais o modelo fornece uma boa descrição da função de onda na região do caroço atômico; este fato é fundamental para a interpretação de dados obtidos em experiências, por exemplo, de ressonância magnética.

CAPÍTULO IV

DEFEITOS PONTUAIS IDEAIS EM Si

IV-A. INTRODUÇÃO

A impureza de oxigênio figura entre as mais comumente encontradas em semicondutores, principalmente naqueles crescidos sobre quartzo. No Si em particular essa impureza se difunde com muita facilidade, e está diretamente ligada⁷ a um dos centros mais conhecidos do ponto de vista experimental⁶⁹, o centro Si-A. Esse centro é caracterizado por um espectro de EPR bem definido^{10a,70,71} que indica a presença de um único átomo de O, e é responsável por um nível aceitador a 0.17 eV do fundo da banda de condução⁵ ($E_c - 0.17$ eV). O espectro de EPR é compatível com um spin $S = 1/2$, exigindo a presença de um elétron desemparelhado, e investigações a respeito da influência do nível de Fermi² sobre a atividade do centro Si-A mostraram que é esse elétron desemparelhado que ocupa o nível aceitador em questão. O monitoramento conjunto dos sinais de EPR para a monovacância e o centro Si-A durante tratamento térmico ("anneal") indica ainda que a vacância está de alguma forma envolvida na formação do centro.

O modelo geralmente aceito para o centro Si-A, resultante da interpretação desse conjunto de informações, é de um par formado por uma vacância e um átomo de O "quase" intersticial, no estado de carga negativo.

Apesar da profusão de dados experimentais não havia ainda sido realizado um estudo teórico realmente quantitativo do centro Si-A, que fosse capaz de explicar suas propriedades. Em particular, sentimos que o estudo teórico da impureza substitucio-

nal de 0 pode elucidar aspectos relacionados a esse centro, como por exemplo a preferência da impureza pela posição deslocada, uma vez que há uma vacância envolvida.

Já para o caso da monovacância a situação é diferente, pois apesar de estar relacionada a espectros de EPR bem conhecidos (para os estados de carga positivo e negativo), a posição dos níveis de defeito não foi ainda determinada com certeza⁷². Entretanto, como já dissemos, esse defeito já foi muito estudado do ponto de vista teórico e, sendo por excelência um defeito profundo, a descrição de sua estrutura eletrônica se impõe como um teste da qualidade de um modelo para defeitos profundos. É com esse intuito que incluímos nesse trabalho um estudo da monovacância ideal na rede de Si.

IV-B. SIMULAÇÃO DO DEFEITO

O estudo de um defeito simples em estado de carga neutro e em configuração ideal se faz através da substituição do átomo central do aglomerado (17Si), mantendo outras condições (parâmetros "muffin-tin", carga na esfera de Watson) constantes. No caso da monovacância o átomo central é removido, deixando no centro 2 do aglomerado uma esfera vazia; designamos o novo aglomerado por ($16\text{Si} + \text{V}$). A partir dos resultados finais para o aglomerado perfeito, e supondo como tentativa inicial um potencial constante para o interior da esfera central (igual ao da região interatômica), o cálculo é iterado novamente até a autoconsistência ser atingida. Para uma impureza substitucional como o oxigênio, o cálculo é iniciado desde a construção de um potencial molecular a partir da superposição de potenciais atômicos, incluindo o processo de transferência para a esfera de Watson dos 36 e-

lêtrons exigidos pelo modelo. O aglomerado correspondente é designado por $(16\text{Si} + 0)$.

O parâmetro do potencial de troca, α , para a esfera da vacância é o mesmo que o usado para o Si, porém para uma impureza este é modificado adequadamente. Para a esfera do oxigênio o parâmetro utilizado é $\alpha = 0.74447$, correspondendo ao valor calculado por Schwarz^{49b} para o O atômico. No caso de um defeito ionizado, a neutralidade do aglomerado é mantida através do ajuste da carga na esfera de Watson.

Uma vez obtida a estrutura eletrônica do aglomerado "de defeito", devemos localizar os níveis de defeito em relação à estrutura de faixas do cristal. Para o aglomerado "perfeito", a LFP foi interpretada como a diferença entre os níveis $3a_1$ e $3t_2$, sendo o topo da faixa de valência definida pelo orbital $3t_2$. Como estamos em um aglomerado pequeno a introdução de um defeito altera as energias de todos os orbitais, mas principalmente os de simetria a_1 e t_2 pois são essas as simetrias resultantes das ligações entre o átomo central e os 4 primeiros vizinhos. Desta forma deve-se tomar um cuidado especial na definição do topo da faixa de valência para os aglomerados "de defeito".

Entretanto, orbitais de simetria t_1 e e não participam das ligações envolvendo o átomo central do aglomerado (17Si) , o que é refletido na Tabela III-3 (capítulo anterior) pelas distribuições de carga dos orbitais $1e$ e $1t_1$. Além disso, por simetria, um orbital t_1 não tem projeções sobre a esfera central para $\ell < 4$. Sendo o orbital $1t_1$ resultante das ligações mais externas, deve ser menos afetado pelo defeito, o que realmente se verifica pela distribuição de carga desse orbital para os aglomerados "de defeito" $(16\text{Si} + V)$ e $(16\text{Si} + 0)$.

Como o orbital $1t_1$ pode realmente ser identificado a

um orbital de valência do cristal em torno do defeito ("bulk state"), ele é usado como referência para a definição da estrutura de faixas nos aglomerados de defeito^{42,53c}, deslocando-se todo o espectro de energias para os sistemas perturbados de modo que ϵ_{1t_1} ("defeito") = ϵ_{1t_1} ("perfeito") e projetando-se então sobre esse espectro os resultados obtidos através do aglomerado (17Si).

IV-C. MONOVACÂNCIA - Si:V

Apresentamos na Figura IV-1 o espectro de energia autoconsistente para o aglomerado (16Si + V), comparado ao do aglomerado (17Si). Analisando as alterações ocorridas na estrutura eletrônica do sistema pela introdução do defeito vemos que a diferença entre os níveis de energia correspondentes aos orbitais $1e$ e $1t_1$ praticamente não é afetada, enquanto os níveis de simetria a_1 e t_2 sofreram um forte deslocamento. O orbital $1a_1$ que tem um forte caráter $3s$ do átomo central no aglomerado (17Si) (Tabela III-3, do capítulo anterior) corresponde a um nível no aglomerado (16Si + V) posicionado a -6.96 eV do topo da faixa de valência ($E_v - 6.96$ eV). Também uma perturbação forte é sentida pelo nível $2a_1$, que no aglomerado (17Si) está localizado a $E_v - 5.03$ eV e que no sistema perturbado aparece logo abaixo do topo da faixa de valência, a $E_v - 0.31$ eV. Finalmente um nível profundo t_2 é encontrado na metade superior da faixa proibida (FP), também resultado da perturbação da faixa de valência. No estado neutro da impureza, todos os estados da faixa de valência estão totalmente ocupados, e o nível t_2 na FP está ocupado por 2 elétrons.

Esse comportamento é consistente com uma interpretação

FIGURA IV-1. Espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados (17Si) e (16Si + V). As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida; a ocupação do nível de defeito é indicada pelo símbolo ●.

da vacância em termos, novamente, das hibridizações sp^3 . Voltando ao exemplo da "molécula de defeito" que comentamos no capítulo I, a criação de uma vacância deixa 4 orbitais flutuantes, um em cada primeiro vizinho (Figura I-1), que se combinam segundo a simetria T_d formando um MO singlete de simetria a_1 e um triplete de simetria t_2 , que devem ser ocupados por 4 elétrons. Como o orbital a_1 deve ter energia mais baixa, isso coloca 2 elétrons no MO t_2 em primeira aproximação.

Mostramos na Tabela IV-1 a distribuição de carga por orbital para o aglomerado (16Si + V), onde em primeiro lugar verificamos que realmente o orbital $1t_1$ não foi afetado. Além disso a distribuição de carga do primeiro orbital a_1 mostra agora uma grande concentração nos átomos da primeira camada, confirmando sua identificação como estado de defeito.

T A B E L A IV-1

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado (16Si + V), e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa.

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	VACÂNCIA (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 3)	2ª CAMADA (tipo 4)	REGIÃO II	REGIÃO III
a_1 (2.0)	-6.96	0.04	0.70	0.06	0.20	—
a_1 (2.0)	-0.38	0.26	0.32	0.17	0.25	—
$1e$ (4.0)	-0.05	—	0.24	0.50	0.25	—
$1t_1$ (6.0)	-0.01	—	0.22	0.54	0.24	—
t_2 (6.0)	-6.58	0.01	0.73	0.07	0.19	—
t_2 (6.0)	-0.12	—	0.23	0.52	0.25	—
t_2 (2.0)	+1.31	0.03	0.28	0.46	0.22	—
T O T A L		0.749	12.654	10.844	6.454	0.003

Também na Tabela IV-1 expomos a distribuição total de carga, em elétrons, para as diferentes regiões do aglomerado (16Si + V). Destacamos primeiramente a presença de quase 1 elétron no interior da esfera central, resultado da autoconsistência no potencial: temos para a região interatômica uma densidade de cargas de $\sim 2 \times 10^{-3}$ e $(a_0)^{-3}$ enquanto para a esfera central temos uma densidade média de $\sim 1.6 \times 10^{-2}$ e $(a_0)^{-3}$, indicando um

forte rearranjo de cargas no aglomerado, se considerarmos que o cálculo foi iniciado postulando-se para a esfera central um potencial constante igual ao da região interatômica. Em segundo lugar vemos que apesar de os orbitais individuais apresentarem alguma variação quanto às cargas no interior das esferas mais externas em relação ao aglomerado (17Si) (Tabela III-3, no capítulo anterior) a variação maior na distribuição total de carga (Tabela III-6, no capítulo anterior) está quase que confinada à esfera central. Esse ponto mostra que o tamanho do aglomerado já proporciona uma descrição realística do potencial de defeito uma vez que somente a distribuição total de carga importa à construção de um potencial autoconsistente.

Sumarizando nossos resultados a monovacância ideal introduz um nível profundo triplamente degenerado (t_2) na metade superior da FP, ocupado por 2 elétrons, e produz alterações fortes na estrutura da faixa de valência colocando um nível de simetria a_1 bem próximo ao topo.

A vacância não é encontrada experimentalmente em simetria T_d^{72} e sim em simetria D_{2d} para o estado de carga positivo (Si:V^+) e C_{2v} para o estado de carga negativo (Si:V^-), e assim não cabe aqui uma comparação com a experiência. Passamos assim à comparação com resultados teóricos para a monovacância ideal, configuração em que foi estudada por muitos autores.

Já em 1967 Callaway e Hughes²² aplicaram o método de Koster e Slater com funções de Wannier (KS-W) ao problema, em um cálculo não-autoconsistente. O potencial de defeito U (equação (I-4)) é construído como o negativo do pseudopotencial empírico de um átomo de Si, porém como os autores não encontram qualquer estado ligado na FP novos potenciais são construídos, multiplicando-se U por um fator de escala $U' = \lambda U$. Além disso foram

realizados diferentes cálculos variando o número de faixas (n) e de vizinhos (j) incluídos. Entretanto, o esforço envolvido não permitiu que se atingisse a convergência em n e j , e os resultados não são conclusivos pois além disso variam bastante com o valor do fator de escala λ , alterando inclusive o número e localização de ressonâncias na faixa de valência. Para $\lambda < 1$, não há estados na FP e temos 2 ressonâncias na faixa de valência; para $\lambda = 1.05$ há um estado na FP, a $E_v + 0.05$ eV, porém de simetria a_1 , e apenas uma ressonância na faixa de valência.

O insucesso dessa tentativa foi comentado por Larkins³⁰ que optou pelo uso do modelo da molécula de defeito, descrito no capítulo I. O autor calcula explicitamente as integrais de 1 e 2 centros, nas equações (I-26) e (I-27), aproximando apenas as integrais de 3 e 4 centros, usando uma base ortonormal de funções de Hartree-Fock atômicas. Entretanto discute a validade do valor encontrado para as integrais coulombianas de um centro (Q) e perfaz todos os cálculos também para um valor semiempírico de Q . Apesar de se tratar de um cálculo LCAO-CI autoconsistente, os resultados também não são conclusivos pois ordenamentos diferentes de energias para os estados de multiplete são conseguidos, para os dois valores de Q .

O próprio autor utilizou posteriormente o modelo de aglomerados moleculares discutido no capítulo III para o estudo da vacância ideal^{35a}; a vacância é simulada pela remoção do átomo central dos aglomerados de 29, 35, 41 e 47 átomos. O uso da EHT não-autoconsistente e a falta de tratamento dos orbitais de superfície produziram resultados conflitantes: para os aglomerados de 29 e 35 átomos a implantação da vacância introduz um nível de simetria t_2 na FP, próximo ao topo da faixa de valência, porém para os aglomerados de 41 e 47 átomos isso não ocorre e não

hã estados na FP.

O modelo de aglomerados foi retomado por Lowther³⁹ no estudo da vacância ideal em semicondutores tetraédricos. O autor usa um método semiempírico não-autoconsistente semelhante à EHT para calcular a estrutura eletrônica de aglomerados com 17, 35 e 47 átomos de silício, sendo os parâmetros da teoria (Eq. (I-34)) obtidos a partir de cálculos de faixas convencionais na aproximação "tight-binding". A vacância é criada pela remoção do átomo central do aglomerado, e os resultados obtidos por Lowther indicam a introdução de um nível de simetria t_2 na FP, a $E_V + 0.19$ eV para o aglomerado de 35 átomos, resultado que segundo o autor é corroborado pelo cálculo no aglomerado maior.

Dentro do formalismo do MS-X α Hemstreet^{53b}, usando o modelo de Cartling^{41a} sem esferas intersticiais, obteve para a vacância em Si um resultado semelhante ao nosso, encontrando um nível de simetria t_2 profundo na faixa proibida.

Modelos de aglomerados com condições periódicas de contorno (LUCA) foram também utilizados por Lindefelt⁴⁷ e Louie e outros⁴⁵. O primeiro autor utiliza pseudopotenciais empíricos⁶³ em um cálculo não-autoconsistente, estudando cristais com células unitárias de até 2662 átomos, cada uma delas contendo uma vacância. Os resultados indicam também a presença de um estado ligado t_2 na FP, próximo ao topo da faixa de valência. Apesar do grande número de átomos por célula unitária uma variação no potencial de defeito de 0.8 U a 1.1 U leva o nível t_2 de $\sim E_V + 0.05$ eV a $\sim E_V + 0.3$ eV. Além disso o autor conclui que ainda existe interação entre defeitos, e que portanto a função de onda do defeito deve se estender a pelo menos $30 \text{ \AA}$. O mesmo problema de interação entre defeitos está refletida na dispersão do nível de defeito (~ 1 eV) obtida por Louie e outros para células

las unitárias de 54 átomos. Esses autores usam um método auto-consistente com pseudopotenciais rigorosos, e encontram um nível na FP a $E_v + 0.5$ eV, uma estimativa bem superior aos demais resultados já comentados.

Paralelamente ao desenvolvimento de modelos de aglomerados, o uso do formalismo de Koster e Slater dentro de uma aproximação "tight-binding" não-autoconsistente foi escolhido por Kauffer, Pechêur e Gerl⁷³ para o estudo da vacância em Si. Ao contrário de Callaway e Hughes²², os autores obtêm um estado ligado de simetria t_2 na FP, a $E_v + 0.12$ eV, além de duas ressonâncias de simetria a_1 na faixa de valência, a $E_v - 7.27$ eV e a $E_v - 0.88$ eV.

Aplicações recentes do método de Koster e Slater com uma base LCAO (KS-LCAO) foram realizados independentemente por Baraff e Schluter²⁴ (BS) e Bernholc, Lipari e Pantelides²⁵ (BLP). Ambos os métodos são autoconsistentes e usam pseudopotenciais rigorosos⁴⁵, diferindo em detalhes de cálculo. O trabalho de BLP é baseado no formalismo descrito no capítulo I (equações (I-13) e (I-18)) incluindo a interação com 28 vizinhos ao defeito através dos elementos $U_{\alpha\beta ji}$. No trabalho de BS supõe-se 2 conjuntos de orbitais atômicos não ortonormais, um "externo" para o cálculo da função de Green e dos elementos $U_{\alpha\beta ji}$ numa região mais afastada do defeito, e outro "interno" para a avaliação de $U_{\alpha\beta ji}$ na região do defeito. Nesse caso, a equação (I-18) fica em forma diferente. No total, BS incluíram 16 átomos vizinhos ao defeito, 4 deles "internos". Nos termos intereletrônicos nos dois cálculos foi usada a aproximação local $X\alpha$ para o potencial de troca ($\alpha = 1$, BLP e $\alpha = 0.79$, BS).

Os resultados dos dois grupos são muito semelhantes, indicando a existência de duas ressonâncias de simetria a_1 na fai

xa de valência e de um estado ligado de simetria t_2 ocupado por 2 elétrons, na metade superior da FP ($E_V + 0.8$ eV, BLP e $E_V + 0.7$ eV, BS).

Na Tabela IV-2 expomos alguns resultados para a posição do nível de defeito t_2 na FP. Nessa tabela mostramos o nosso resultado normalizado para o valor experimental da LFP, o que deve simular a maior dispersão esperada para os níveis que definem a estrutura de faixas (aglomerado perfeito) na passagem de um aglomerado finito ao cristal. O valor experimental da LFP usado é 1.12 eV⁶⁸.

T A B E L A IV-2

Comparação de resultados teóricos para a posição do nível de defeito introduzido pela monovacância ideal na FP do Si. Valores em eV, medidos a partir do topo da faixa de valência.

Lowther ^{a,b}	Lindelfelt ^{a,c}	Kauffer ^{a,d} e outros	Louie ^e e outros	Bernholc ^f e outros	Baraff ^g e Schlüter	Este Trabalho
0.19	0.18	0.12	0.5	0.8	0.7	0.75

a) Resultados não-autoconsistentes

b) Referência 39

c) Referência 47

d) Referência 73

e) Referência 45

f) Referência 25

g) Referência 24

Podemos verificar que o nosso resultado concorda bastante bem com resultados de diferentes métodos, desde que autoconsistentes, com o que fica patente a importância da autoconsistência.

Quanto à distribuição de carga, os resultados de BLP e BS confirmam os valores por nós obtidos no sentido que a alteração na densidade de carga produzida pela vacância é restrita à região delimitada pelos 4 primeiros vizinhos^{24,25}. Mais ainda, a

distribuição de carga da ressonância mais funda da faixa de valência obtida por BS²⁴ apresenta uma semelhança marcante com o nosso resultado para o orbital a_1 mais fundo do aglomerado (16Si + V). Também a localização das ressonâncias ($E_V - 8.0$ eV e $E_V - 0.7$ eV, BLP e $E_V - 8.4$ eV e $E_V - 1.1$ eV, BS) concorda no geral com a colocação dos níveis a_1 da faixa de valência.

A comparação de nossos resultados com resultados de outros modelos indica assim que o modelo adotado por nós consegue descrever não só qualitativamente mas quantitativamente a perturbação esperada em um centro profundo, colocando-se em igualdade aos métodos mais recentes.

IV-D. IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE OXIGÊNIO - Si:O

A impureza substitucional de O foi estudada nos estados de carga neutro e uma vez negativo (Si:O e Si:O⁻), quando então uma carga positiva +e é adicionada à esfera de Watson, resultando em uma carga total naquela esfera $Q_W = -35$ e.

Apresentamos na Figura IV-2 os espectros de energia para os aglomerados (16Si + O) e (16Si + O⁻), juntamente ao espectro para o aglomerado "perfeito" (17Si). Podemos notar que a impureza de O produz uma única alteração realmente forte na estrutura da faixa de valência. O estado $1a_1$ é encontrado agora a $E_V - 18.49$ eV, com uma concentração de cargas elevada no interior da esfera do átomo de O, como é visto na Tabela IV-3. Esses dois aspectos caracterizam esse nível como hiperprofundo ("hyperdeep level"), realmente um estado ligado no intervalo proibido entre as faixas de caroço e de valência. Os demais níveis de simetria a_1 e t_2 sofrem também um aprofundamento, porém em muito menor escala.

FIGURA IV-2. Espectros de energia para os aglomerados (17Si), (16Si + O) e (16Si + O⁻), representando o cristal puro de silício e os estados neutro e negativamente carregado da impureza substitucional de oxigênio.

T A B E L A IV-3

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado ($16\text{Si} + 0$)

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	OXIGÊNIO (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 3)	2ª CAMADA (tipo 4)	REGIÃO II	REGIÃO III
$a_1(2.0)$	-18.49	0.94	0.01	0.00	0.04	—
$a_1(2.0)$	-6.57	0.02	0.72	0.07	0.19	—
$a_1(2.0)$	+1.47	0.01	0.20	0.55	0.22	—
$1e(4.0)$	-0.06	—	0.25	0.50	0.24	—
$1t_1(6.0)$	-0.01	—	0.23	0.53	0.24	—
$t_2(6.0)$	-6.99	0.11	0.66	0.04	0.18	—
$t_2(6.0)$	-3.44	0.72	0.14	0.04	0.10	—
$t_2(6.0)$	-0.08	0.01	0.22	0.52	0.25	—
$t_2(0.0)$	+1.85	0.05	0.14	0.60	0.19	0.01

Por outro lado, a impureza introduz dois níveis na FP, resultado da perturbação de estados de condução, um deles de simetria a_1 , como acontece também para o sistema GaAs:O^{44} ; além desse nível temos para o sistema Si:O um segundo nível, de simetria t_2 , posicionado pouco mais acima. No estado de carga neutro da impureza o orbital a_1 está totalmente ocupado por 2 elétrons, e o orbital t_2 está vazio. Normalizando nossos resultados para o valor experimental da LFP, a posição desses níveis é $E_v + 0.83 \text{ eV}$ (a_1) e $E_v + 1.04 \text{ eV}$ (t_2). No estado de carga uma vez negativo, um elétron extra é acomodado no orbital t_2 . Como vemos na Figura IV-2, a presença desse elétron praticamente não afeta a estrutura eletrônica do aglomerado.

O oxigênio é uma impureza sempre presente em cristais de Si, mesmo quando estes não são crescidos sobre quartzo, e sa

be-se que pode formar complexos algo extensos envolvendo vacâncias⁷⁴ (por exemplo, 3 átomos de O + 3 vacâncias). Entretanto, como já dissemos, a análise de dados de EPR sugere que essa impureza, mesmo quando isolada, não é encontrada na posição substitucional como estudada neste trabalho e sim em uma posição "quase" intersticial, deslocada da posição substitucional ao longo de uma direção (0 01)^{10a,72,73} formando o Si-A. A posição do nível relacionado ao centro Si-A ($E_c - 0.17$ eV) é bastante próxima à obtida por nós para o nível t_2 introduzido na FP pela impureza substitucional de O.

A vacância na rede de Si é um defeito que apresenta grande mobilidade a temperaturas bem abaixo da ambiente (só pode ser "congelada" a $T \lesssim 20^\circ\text{K}$) e pode assim formar complexos com grande facilidade agregando-se a impurezas isoladas^{75,76}. A formação do centro Si-A foi interpretada^{10a} como a captura de uma impureza intersticial de O por uma vacância, porém a impureza não ocuparia o sítio da vacância (o que resultaria em uma posição substitucional), permanecendo em uma posição intermediária.

Como vemos pelas Figuras IV-1 e IV-2, nossos resultados para a vacância na rede e a impureza substitucional de O a apresentam um ponto comum, na medida em que para ambos os casos há um nível tridegenerado na FP, cuja ocupação varia com o estado de carga do defeito. O efeito Jahn-Teller em sólidos é causado exatamente pela ocupação parcial de orbitais degenerados com níveis na faixa proibida, o que causa uma instabilidade da configuração dos átomos quanto a distorções especiais que reduzam a simetria local.

De fato, para o caso da vacância simples, o efeito Jahn-Teller pode explicar não somente as simetrias em que o defeito é encontrado experimentalmente, mas ainda outras propriedades⁷⁷. O

que nossos resultados indicam é que o comportamento do par oxigênio-vacância na formação do centro Si-A também pode ter sua expliação contida na ocorrência de um efeito Jahn-Teller.

CAPÍTULO V

DISTORÇÕES: EFEITO JAHN-TELLER

V-A. INTRODUÇÃO - TEOREMA JAHN-TELLER

O teorema Jahn-Teller (JT) foi desenvolvido originalmente para sistemas moleculares, e se refere à estabilidade de arranjos atômicos que resultem em um estado eletrônico com degenerescência orbital não acidental, ou seja, degenerescência dada por razões de simetria. Tal arranjo tem necessariamente simetria alta, e o teorema afirma que o sistema é instável quanto a distorções que reduzam a simetria local.

A formulação do teorema devida a Jahn e Teller⁷⁸ é baseada em um enfoque energético do problema, usando teoria de perturbação. A base do teorema é que, para que um determinado arranjo nuclear seja estável, a energia do sistema não pode exibir uma dependência linear em deslocamentos nucleares infinitesimais.

Seja a equação de Schroedinger de um elétron do sistema escrita como

$$H_v(\vec{r}_v, \vec{R}) \psi_i(\vec{r}_v) = \epsilon_i(\vec{R}) \psi_i(\vec{r}_v) \quad (V-1)$$

onde $\vec{r}_v$ designa a posição do elétron v e $\vec{R}$ a posição dos núcleos, dentro de uma aproximação de Born-Oppenheimer; subentende-se aqui e no restante do capítulo que $\psi_i(\vec{r}_v)$ depende parametricamente de $\vec{R}$. Suponhamos agora que em um determinado arranjo nuclear $\vec{R}^0$ o hamiltoniano em (V-1) seja invariante por transformações do grupo de simetria Γ , e que a estrutura eletrônica do sistema resulte na ocupação parcial de um orbital pertencente à representação irredutível Γ^i . Temos então um autovalor degenerado $\epsilon_\ell(\vec{R}^0)$ para o qual existe um conjunto de autofunções or

tonormais tal que

$$H_v(\vec{r}_v, \vec{R}^0) \psi_{\ell, \rho}(\vec{r}_v) = \epsilon_{\ell}(\vec{R}^0) \psi_{\ell, \rho}(\vec{r}_v) \quad (V-2)$$

sendo os $\psi_{\ell, \rho}(\vec{r}_v)$ parceiros na representação Γ^i .

Consideremos agora deslocamentos infinitesimais dos núcleos a partir da configuração $\vec{R}^0$, que podem ser escritos, sem perda de generalidade, em termos das coordenadas normais do sistema

$$Q_k = \sum_j a_j^k (\vec{R}_j^k - \vec{R}_j^0)$$

de modo que (V-3)

$$\vec{R} = \vec{R}_0 + \sum_k \eta_k Q_k$$

onde $\vec{R}_j^0$ é a posição do núcleo j no arranjo simétrico, e a coordenada Q_k se transforma de acordo com a representação irreduzível Γ^k de Γ ; os Q 's definem os modos normais de vibração da molécula. O hamiltoniano $H_v(\vec{r}_v, \vec{R})$ pode ser expandido em torno de $\vec{R}^0$

$$H_v(\vec{r}_v, \vec{R}) = H_v(\vec{r}_v, \vec{R}^0) + \sum_k \eta_k V_k(\vec{r}_v) + \frac{1}{2} \sum_{k,i} \eta_k \eta_i V_{ki}(\vec{r}_v) + \dots \quad (V-4)$$

No arranjo $\vec{R}$ o autovalor ϵ_{ℓ}^0 pode ser simplesmente deslocado ou a degenerescência pode ser quebrada, total ou parcialmente, resultando em dois ou mais $\epsilon_{\ell, \alpha}$:

$$\epsilon_{\ell, \alpha} = \epsilon_{\ell}^0 + \epsilon_{\ell, \alpha}^{(1)} + \dots \quad (V-5)$$

A correção de 1ª ordem é a α -ésima raiz da equação secular de perturbação, cujos elementos

$$V_{\alpha\beta} = \sum_k \eta_k \int \psi_{\ell, \alpha}^*(\vec{r}_v) V_k(\vec{r}_v) \psi_{\ell, \beta}(\vec{r}_v) d\vec{r}_v \quad (V-6)$$

trocam de sinal se trocarmos o sinal de todos os η_k . Assim, a não ser que a matriz de perturbação seja identicamente nula, vai haver uma dependência linear da energia com uma mudança $\vec{R}^0 \rightarrow \vec{R}$. Entretanto, podem haver razões de simetria que causem o anulamento da matriz, e devemos demonstrar que, para um estado degenerado, sempre existe pelo menos um modo Q_k para o qual isso não o corre.

Apesar de ser este enfoque energético o mais comumente relacionado ao efeito JT, o significado físico nos parece ficar mais claro se usarmos um enfoque de forças generalizadas⁷⁹, através do teorema de Hellman-Feynman.

Consideremos agora o hamiltoniano total do sistema

$$H(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}) = W_e(\vec{R}) \Psi(\vec{r}) \quad (V-7)$$

supondo que se possa escrever o potencial como

$$V = V(\vec{r}, \vec{R})$$

e que exista $\frac{\partial}{\partial \vec{R}} V(\vec{r}, \vec{R})$

o teorema de Hellman-Feynman afirma^{49a} que a força generalizada associada a uma coordenada Q_k é escrita simplesmente como

$$\vec{F}_k = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right\rangle = - \int \Psi^*(\vec{r}) \frac{\partial V}{\partial Q_k} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (V-8)$$

ou seja, a força $\vec{F}_k$ pode ser obtida dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

Para que o arranjo $\vec{R}^0$ seja estável, é necessário que $\vec{F}_k$ seja nula para qualquer Q_k . Entretanto pode acontecer que o arranjo não seja estável, mas que a configuração de equilíbrio esteja ainda dentro da simetria Γ e seja atingida por uma relaxação totalmente simétrica ($Q_1 \in \Gamma_1$) a partir de $\vec{R}^0$. Não é es-

se o caso de interesse. Se os orbitais $\psi_{\ell,\rho}$ estiverem totalmente ocupados a função de onda total do sistema, $\Psi(\vec{r})$, se transforma de acordo com a representação Γ_1 , porém com a ocupação parcial de $\psi_{\ell,\rho}$ há sempre a possibilidade de que Ψ se transforme de acordo com uma representação multidimensional Γ^i .

A prova do teorema JT segue de maneira direta: como V é invariante pelas operações de simetria do grupo Γ , $\partial V / \partial Q_k$ deve se transformar como Q_k , de acordo com a representação irreduzível Γ^k ; para que a integral em (V-6) ou (V-8) não seja identicamente nula⁸⁰, o produto $\Gamma^i \otimes \Gamma^k \otimes \Gamma^i$ deve conter a representação Γ_1 , o que é o mesmo que dizer que o produto simétrico $[\Gamma^i]^2$ deve conter a representação Γ^k . Dada a exigência de que Γ^k esteja contida em um produto simétrico, as únicas Q_k ativas no efeito JT serão pares por inversão (quando essa definição se aplicar).

Se Γ^i é unidimensional, o produto $[\Gamma^i]^2 = \Gamma_1$ e a única distorção possível $Q_k = Q_1$ é totalmente simétrica. Se Γ^i é degenerada, sempre vai haver pelo menos uma representação não totalmente simétrica Γ^k contida em $[\Gamma^i]^2$, e não há razões de simetria que forcem $\vec{F}_k$ (ou $V_{\alpha\beta}$) a se anular.

A não ser que exista uma outra razão para que $\vec{F}_k$ seja nula, o sistema irá distorcer espontaneamente até a configuração de equilíbrio⁸¹, de simetria mais baixa, na qual a degenerescência do nível é em geral levantada. Cabe entretanto salientar que essa não é uma exigência fundamental para a ocorrência da distorção, pois podem permanecer degenerescências (agora acidentais) na nova posição de equilíbrio, sem que isso impeça a distorção na simetria original. Esse é um aspecto importante, que não fica muito claro na derivação do teorema pelo enfoque perturbativo.

Voltando agora para sistemas compostos por um defeito

localizado em um cristal, as coordenadas Q_k podem ser interpretadas como sendo as de um aglomerado de átomos envolvendo o defeito, que se transformem de acordo com o grupo de simetria Γ do sítio defeituoso⁸¹ (modelo "quase-molecular"), em alternativa à construção dos Q_k a partir do espectro de fonons do cristal. Nesse caso o hamiltoniano eletrônico fica em forma semelhante a (V-4) com

$$V_k = \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial Q_k}, \quad V_{ki} = \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial Q_k \partial Q_i},$$

o que aproxima os enfoques energético e de forças, e o hamiltoniano nuclear pode ser aproximado por

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{p_k^2}{\mu_k} + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right] \quad (V-9)$$

onde μ_k é a massa efetiva do modo k , e ω_k a frequência associada. Na configuração de equilíbrio a força $\vec{F}_k$ será equilibrada pela resposta "elástica" da rede.

A magnitude do efeito JT depende do valor de $\vec{F}_k$, ou seja, do valor da integral em (V-8), e assim podemos esperar distorções maiores quanto maior a superposição entre $\Psi(\vec{r})$ e $\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial Q_k}$. Isto significa que defeitos profundos, com potenciais de curto alcance e que variam portanto pronunciadamente em uma pequena região do espaço, e acoplados a funções de onda bastante localizadas, devem apresentar efeitos JT fortes. Para defeitos rasos por outro lado nenhuma das duas condições se aplica, e a magnitude das forças envolvidas deve ser desprezível.

Apesar da simplicidade aparente do efeito JT dentro da formulação direta através das forças $\vec{F}_k$, esse não é o caminho seguido normalmente quando se deseja calcular explicitamente os parâmetros envolvidos na distorção de um sistema real. Isto se

deve, em primeiro lugar, ao fato do teorema de Hellman-Feynman não ser válido em geral⁸² quando as funções $\psi_{\ell,\rho}(\vec{r})$ são obtidas por versões aproximadas das equações de Hartree-Fock (em particular a aproximação local para o potencial de troca não afeta^{49a} a validade do teorema de Hellman-Feynman). Em segundo lugar a própria definição de $\vec{F}_k$ depende de uma escolha apropriada das funções $\psi_\rho(\vec{r})$, parceiras na representação Γ^i , para cada $\vec{F}_k$ ⁸¹, o que dificulta demais o tratamento do efeito JT.

O tratamento mais usado é ainda perturbativo, conhecido como do "hamiltoniano efetivo"⁸³. Esse tratamento em particular assume um comportamento linearizado das interações, excluindo de (V-4) os termos não lineares em Q_k ; assim, não são tratadas misturas de modos $Q_k Q_i$. Dentro do espírito de um método perturbativo, esse tratamento pode ser usado quando as diferenças de energia produzidas pelo efeito JT são pequenas em relação aos outros efeitos envolvidos, ou da mesma ordem (por exemplo, campo cristalino, efeito spin-órbita, etc..). Convém ressaltar desde logo que esse tratamento não é válido para os defeitos profundos em Si estudados neste trabalho^{81,83}, onde os efeitos JT são fortes e a interação spin-órbita é desprezível. Assim, escrevendo de uma maneira puramente formal

$$H_{\text{ef.}} = H^0 + H'_{\text{pert.}} \quad (\text{V-10})$$

teremos uma correção de 1^a ordem na energia dada por

$$H_{\alpha\beta}^{(1)} = \int \psi_\alpha^*(\vec{r}) H'_{\text{pert}} \psi_\beta(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{V-11})$$

e uma correção de 2^a ordem

$$H_{\alpha\beta}^{(2)} = \sum_{\psi',\rho} \frac{\left[\int \psi_\alpha^*(\vec{r}) H'_{\text{pert}} \psi'_\rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \left[\int \psi'_\rho^*(\vec{r}) H'_{\text{pert}} \psi_\beta(\vec{r}) d\vec{r} \right]}{W_e(\vec{R}) - W'_e(\vec{R})} \quad (\text{V-12})$$

que acopla diferentes estados excitados Ψ'_ρ ao estado fundamental Ψ .

Queremos aqui destacar que, dado um sistema para o qual exista mais de um nível profundo na faixa proibida, algum deles desocupado, mesmo que o nível mais alto ocupado não seja orbitalmente degenerado e não exista portanto um efeito JT normal (as integrais em (V-6), (V-8) ou (V-12) sendo nulas) existe sempre a possibilidade⁸¹ de ocorrência de um efeito JT linear (envolvendo apenas uma coordenada Q_k) de 2ª ordem, através do acoplamento entre níveis explicitado na equação (V-12) (SOJT - "second order JT" ou pseudo-JT). Vemos que isso vai depender das separações entre níveis $\epsilon_\ell^0 - \epsilon_j^0$, além da magnitude das integrais em (V-12). Os mesmos comentários se aplicam ao caso de degenerescência acidental de níveis na faixa proibida, quando a correção deve ser considerada de 1ª ordem⁸⁴. Uma propriedade interessante desse tipo de efeito JT é que estados de diferentes simetrias podem ser acoplados por perturbações ímpares por inversão (quando essa definição se aplicar), ou seja, amplia-se o número de coordenadas Q_k ativas.

Desta forma reunindo os resultados apresentados acima, vemos que a estabilidade de um defeito profundo em um semicondutor só é garantida se a estrutura eletrônica do sistema não resultar em ocupação parcial de orbitais degenerados, e se o último orbital ocupado estiver suficientemente separado energeticamente de outros níveis que existam na faixa proibida.

Ainda um último comentário a respeito dos modos permitidos para o efeito JT. Uma vibração que quebre uma degenerescência eletrônica é também degenerada⁸¹ e o sistema passa agora a mostrar nova degenerescência, na medida em que vão haver arranjos equivalentes, deslocados do arranjo original segundo as par-

ceiras $Q_{k,\gamma}$ da representação Γ^k . Se considerarmos uma superfície de potencial para o movimento nuclear, isso significa que existem pontos de mínimo equivalentes, separados por barreiras de reorientação. A diferença de energia entre o ponto $Q_k = 0$ (arranjo simétrico $\vec{R}^0$) e um ponto de mínimo é conhecida como energia de estabilização JT, E_{JT} . Experimentalmente, a simetria do centro defeituoso é obtida através de informações sobre a anisotropia do tensor $\vec{g}$, e de medidas do campo hiperfino nos diversos sítios atômicos (EPR e ENDOR). A temperaturas suficientemente baixas uma distorção particular $Q_{k,\gamma}$ pode ser "congelada" e estudada, porém conforme aumente a temperatura e o sistema possa ultrapassar as barreiras de reorientação, o que se irá medir é uma média sobre as distorções, restaurando no sinal magnético a simetria Γ original. A reorientação de defeitos pode ser analisada pela aplicação de tensões externas¹⁰ ou pela absorção de luz polarizada⁹.

Como dissemos, para os defeitos estudados neste trabalho o enfoque do hamiltoniano efetivo não é válido, porém o tratamento desses casos pode ser reduzido diretamente ao modelo de um elétron⁸¹. O cálculo das energias envolvidas no efeito JT, assim como a magnitude da distorção, depende agora da obtenção da estrutura eletrônica do sistema a cada configuração, porém as simetrias dos modos JT permitidos podem ainda ser obtidas a partir das simetrias dos orbitais responsáveis pela distorção.

V-B. MODOS DE DISTORÇÃO JT PARA UM ESTADO TRIPLETO (t_2): COMENTÁRIO SOBRE O SISTEMA Si:V

Como vimos no capítulo anterior, tanto o sistema Si:V como o sistema Si:O introduzem na FP do Si um nível de simetria t_2 , que pode estar parcialmente ocupado. Os modos JT permitidos nesse caso devem pertencer às simetrias contidas no produto simétrico $[T_2]^2 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$, caso o orbital t_2 abrigue apenas 1 elétron; se o orbital estiver ocupado por 2, 3 ou 4 elétrons, a função Ψ pode pertencer a qualquer das simetrias do grupo T_d , o que inclui também o modo A_2 . Devemos também considerar que, para o centro Si:O, dada a proximidade dos níveis a_1 e t_2 há também a possibilidade de ocorrência de um SOJT, caso em que o modo permitido deve pertencer à simetria $A_1 \otimes T_2 = T_2$.

A obtenção das coordenadas normais Q_E e Q_{T_2} pode ser feita pelo uso dos operadores de projeção do grupo T_d . Lembremos que temos 3 coordenadas degeneradas para o modo T_2 (que chamaremos Q_ξ , Q_η , Q_ζ) e 2 para o modo E (que chamaremos Q_λ , Q_θ). Considerando distorções apenas de 5 átomos em simetria T_d (defeito + 4 primeiros vizinhos) como na Figura V-1a, escolhemos uma base de vetores arbitraria a partir da qual iremos extrair as projeções nas direções $Q_{k,\gamma}$ usando as propriedades⁸⁰

$$P_{ij}^k F = \alpha_j f_i^k, \text{ qualquer } F \quad (V-13)$$

$$\text{e} \quad P_{ji}^k f_i^k = f_j^k$$

dos operadores de projeção

$$P_{ij}^k = \frac{h^k}{h} \sum_0 \Gamma_{ij}^k(0) \times \hat{O} \quad (V-14)$$

onde h é a ordem do grupo Γ , h^k é a ordem de degenerescência da representação irreduzível Γ^k , $\Gamma_{ij}^k(0)$ é o elemento ij da matriz da operação 0 , e a soma é sobre todas as operações de simetria de Γ . Definindo P_{ij}^k , podemos a partir de qualquer função F obter as componentes nas direções Q_k , dadas por f_i^k .

FIGURA V-1. a) Disposição de 5 átomos em simetria T_d . b) Esquema dos eixos de simetria T_d : 1 - $C_2(R_{12})$, $S_4(R_{13}, R_{14})$ 2 - $C_2(R_3)$, $S_4(R_{15}, R_{16})$ 3 - $C_2(R_4)$, $S_4(R_{17}, R_{18})$ 4 - $C_3(R_5, R_9)$ 5 - $C_3(R_6, R_{10})$ 6 - $C_3(R_7, R_{11})$ 7 - $C_3(R_8, R_{12})$. Os planos diedrais contêm pares de eixos: 1 e 4 (R_{19}), 1 e 6 (R_{20}), 2 e 4 (R_{21}), 2 e 5 (R_{22}), 3 e 4 (R_{23}), 3 e 5 (R_{24}). A numeração das operações R_i está de acordo com a referência 85.

Exemplificando para o modo T_2 , usando as matrizes e operações de simetria como na referência 85, escrevemos por extensão os operadores $P_{ii}^{T_2}$

$$P_{11}^{T_2} = \frac{3}{24} \left[\hat{R}_1 + \hat{R}_2 - \hat{R}_3 - \hat{R}_4 - \hat{R}_{13} - \hat{R}_{14} + \hat{R}_{19} + \hat{R}_{20} \right]$$

$$P_{22}^{T_2} = \frac{3}{24} \left[\hat{R}_1 - \hat{R}_2 + \hat{R}_3 - \hat{R}_4 - \hat{R}_{15} - \hat{R}_{16} + \hat{R}_{21} + \hat{R}_{22} \right] \quad (V-15)$$

$$P_{33}^{T_2} = \frac{3}{24} \left[\hat{R}_1 - \hat{R}_2 - \hat{R}_3 + \hat{R}_4 - \hat{R}_{17} - \hat{R}_{18} + \hat{R}_{23} + \hat{R}_{24} \right]$$

onde as operações de simetria ($R_1 \dots R_{24}$) foram definidas de a-

cordo com a referência 85 e estão esquematizadas na Figura V-1b. Como não há nenhuma operação de simetria que leve as coordenadas de átomos de uma classe de equivalência às de átomos de outra classe, a aplicação dos operadores à base tridimensional escolhida pode ser separada por classes. Além disso a aplicação dos operadores a qualquer átomo de uma mesma classe produzirá o mesmo resultado. Considerando inicialmente o movimento dos 4 primeiros vizinhos (átomos de tipo 3 nos aglomerados (16Si+V) e (16Si+0)), temos

$$\begin{aligned}
 P_{11}^{T_2} \vec{x}_3 &= \frac{3}{24} \times 2 \left(\vec{x}_3 - \vec{x}_7 + \vec{x}_5 - \vec{x}_6 \right) = f_1' \\
 P_{22}^{T_2} \vec{y}_3 &= \frac{3}{24} \left(\vec{y}_3 + \vec{y}_5 - \vec{y}_7 - \vec{y}_6 - \vec{z}_6 - \vec{z}_7 + \vec{z}_3 + \vec{z}_5 \right) = f_1 \\
 P_{33}^{T_2} \vec{z}_3 &= \frac{3}{24} \left(\vec{z}_3 + \vec{z}_5 - \vec{z}_7 - \vec{z}_6 - \vec{y}_6 - \vec{y}_7 + \vec{y}_3 + \vec{y}_5 \right) = f_1
 \end{aligned} \tag{V-16}$$

Podemos verificar que a função f_1' corresponde a uma translação pura paralela aos eixos $\vec{x}$ (com um deslocamento correspondente do centro de massa do sistema), e identificamos a coordenada $Q_\xi = f_1'$. As parceiras de f_1 são encontradas pela aplicação de $P_{22}^{T_2}$ e $P_{22}^{T_3}$, e ficamos com

$$\begin{aligned}
 Q_\xi &= \frac{1}{8} \left(\vec{y}_3 - \vec{y}_7 + \vec{y}_5 - \vec{y}_6 + \vec{z}_3 - \vec{z}_7 + \vec{z}_5 - \vec{z}_6 \right) \\
 Q_\eta &= \frac{1}{8} \left(\vec{x}_3 + \vec{x}_7 - \vec{x}_5 - \vec{x}_4 + \vec{z}_3 + \vec{z}_7 - \vec{z}_5 - \vec{z}_6 \right) \\
 Q_\zeta &= \frac{1}{8} \left(\vec{x}_3 - \vec{x}_7 - \vec{x}_5 + \vec{x}_6 + \vec{y}_3 - \vec{y}_7 - \vec{y}_5 + \vec{y}_6 \right)
 \end{aligned} \tag{V-17}$$

sendo as parceiras de f_1' translações ao longo dos eixos y e z .

Passemos agora ao átomo central (tipo 2), e de modo análogo

$$P_{11}^{T_2} \vec{x}_2 = \frac{3}{24} \left(\vec{x}_2 + \vec{x}_2 + \vec{x}_2 + \vec{x}_2 + \vec{x}_2 + \vec{x}_2 + \vec{x}_2 + \vec{x}_2 \right) = \vec{x}_2 = g_1'$$

$$P_{11}^{T_2} \vec{y}_2 = \frac{3}{24} \left(\vec{y}_2 - \vec{y}_2 - \vec{y}_2 + \vec{y}_2 - \vec{z}_2 + \vec{z}_2 + \vec{z}_2 - \vec{z}_2 \right) = 0 = g_1$$

(V-18)

$$P_{11}^{T_2} \vec{z}_2 = \frac{3}{24} \left(\vec{z}_2 - \vec{z}_2 + \vec{z}_2 - \vec{z}_2 + \vec{y}_2 - \vec{y}_2 + \vec{y}_2 - \vec{y}_2 \right) = 0 = g_1$$

Para as parceiras, obtemos $g_2' = \vec{y}_5$, $g_3' = \vec{z}_5$ e $g_2 = g_3 = 0$.

Vemos então que, para 5 átomos em simetria T_d , temos dois tipos de escolha para vibrações que se transformem de acordo com a representação T_2 . Se escolhermos os modos (Q_ξ, Q_η, Q_ζ) que chamaremos de modo τ_2 , o átomo central não deve se mover. Entretanto podemos também escolher uma combinação, que chamaremos de modo τ_2' , $Q_\xi' = \alpha f_1' + \beta g_1'$ (e o mesmo para Q_η' e Q_ζ') que mantenha estacionário o centro de massa do sistema e que também se transforma de acordo com a representação T_2 . Nesse modo o átomo central é deslocado de sua posição substitucional.

Cálculo análogo para a representação irredutível E produz os modos ϵ , e como vemos o átomo central não se move:

$$Q_\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[(\vec{z}_3 + \vec{z}_5 + \vec{z}_6 + \vec{z}_7) - (\vec{y}_3 + \vec{y}_5 + \vec{y}_6 + \vec{y}_7) \right]$$

(V-19)

$$Q_\theta = \frac{1}{24} \left[(\vec{y}_3 + \vec{y}_5 + \vec{y}_6 + \vec{y}_7) + (\vec{z}_3 + \vec{z}_5 + \vec{z}_6 + \vec{z}_7) - 2(\vec{x}_3 + \vec{x}_5 + \vec{x}_6 + \vec{x}_7) \right];$$

o modo A_2 é nulo, e o modo T_1 corresponde a rotações rígidas.

Para o caso da monovacância a ausência do átomo central simplifica o problema pois há apenas um modo (τ_2) de simetria T_2 , além do modo de simetria E .

A escolha específica das coordenadas $Q_{k,\gamma}$ é arbitrá-

ria, pois novas coordenadas podem certamente ser escolhidas como combinações lineares de algum conjunto ortogonal como os obtidos acima, e assim os modos descritos na literatura apresentam-se diferentes^{33,81,83,86}, porém devem ser sempre redutíveis uns aos outros. Nossa escolha em particular coincide com a derivada na referência 86 (excluindo o modo τ_2').

Mostramos na Figura V-2 os arranjos resultantes para as distorções segundo os modos τ_2 , τ_2' e os dois modos ϵ (λ e θ) sobre o arranjo inicial de 5 átomos em simetria T_d ; indicamos nessa figura as simetrias resultantes das distorções.

FIGURA V-2. Arranjos resultantes das distorções T_2 e E de 5 átomos em simetria inicial T_d .

Voltando agora aos casos específicos Si:V e Si:O, temos que o nível t_2 pode ser quebrado em diferentes níveis, para as diferentes simetrias. Na simetria C_{2v} resultante das distorções τ_2 e τ_2' , temos $t_2(T_d) \rightarrow a_1 + b_1 + b_2$ (de C_{2v}); na si

metria D_{2d} resultante do modo ϵ_θ , $t_2(\text{de } T_d) \rightarrow b_2 + e (\text{de } D_{2d})$ enquanto que na simetria D_2 resultante do modo ϵ_λ , $t_2(\text{de } T_d) \rightarrow b_1 + b_2 + b_3 (\text{de } D_2)$.

O espectro de ressonância magnética para a vacância positiva Si:V^+ indica que o defeito está em simetria $D_{2d}^{72,77}$, enquanto a vacância negativa Si:V^- é encontrada na simetria C_{2v}^{72} , apresentando assim clara evidência da ocorrência de um efeito JT, segundo os modos τ_2 e ϵ_θ . Além disso o estudo da reorientação do defeito indica para o caso Si:V^- uma superposição de um modo trigonal ao modo tetragonal ϵ_θ .

A análise do espectro de ressonância magnética pode ser feita de um modo simples através de um modelo proposto por Watkins, esquematizado na Figura V-3. No estado de carga Si:V^{++} , o nível está desocupado e a simetria do centro é T_d (nesse estado de carga o defeito é invisível a EPR). Com a adição de 1 elétron (Si:V^+) a ocupação parcial do nível t_2 provoca a ocorrência de um e-

FIGURA V-3. Esquema de superposição de distorções no centro Si:V de acordo com o estado de carga.

feito JT e o centro é distorcido segundo um modo ϵ_θ , quando é detetado por EPR. A adição de um segundo elétron (Si:V^0) não deve alterar a situação, pois esse elétron é acomodado ainda no orbital b_2 . A ionização do centro, Si:V^- , provoca então uma nova distorção, agora trigonal, levando o sistema à configuração encontrada por EPR. O efeito da distorção JT no modo ϵ_θ sobre a estrutura eletrônica da vacância neutra Si:V^0 foi estudado por Lipari, Bernholc e Pantelides⁸⁷, que incluíram ainda o efei-

to de relaxações totalmente simétricas. Monitorando a posição do nível b_2 (de D_{2d}) na FP, os autores concluem que o centro pode ter pequenas relaxações para dentro (em direção à vacância) a coplados a uma pequena distorção ϵ_θ ou pequenas relaxações para fora acopladas a uma distorção ϵ_θ maior.

Como comentamos anteriormente, a ocorrência de um efeito Jahn-Teller pode explicar outras propriedades que não a simetria em que é encontrada a vacância em Si. Baraff, Kane e Schlüter⁸⁸ calcularam também a estrutura eletrônica da vacância distorcida no modo ϵ_θ , e utilizando um modelo semiempírico para estimar a resposta elástica da rede, os autores propuseram um modelo que explica a estrutura de níveis detetada experimentalmente⁷⁷ (DLTS). Segundo esse modelo, a vacância em Si seria um sistema de Anderson U-negativo, ou seja, um centro em que a captura de 2 elétrons no mesmo orbital é mais estável que a captura de 1 só elétron. No caso da vacância em silício, a repulsão elétron-elétron seria compensada por um abaixamento da energia total do sistema provocada por uma distorção JT. Assim os estados de carga estáveis seriam $\text{Si}:V^{++}$ (simetria T_d) e $\text{Si}:V^0$, a quantidade adicional de distorção provocada pela transição $V^+ \rightarrow V^0$ sendo suficiente para que a emissão do 2º buraco para a banda de valência se dê imediatamente após a emissão do 1º burado ($V^{++} \rightarrow V^+$).

Outra propriedade explicada pelo efeito JT é o aparente desaparecimento de qualquer indício de efeitos de muitos corpos para a vacância em Si. Como vimos no capítulo anterior, o modelo da "molécula de defeito" prevê a importância de efeitos de muitos corpos para esse sistema³⁰; Surratt e Goddard³⁸, estudando a vacância com um aglomerado de 4 átomos de Si e 12 átomos de H em simetria T_d através de um método de ligações de

valência (GVB - "Generalized Valence Bond"), também chegaram à mesma conclusão. Entretanto os resultados experimentais podem ser totalmente explicados por modelos na aproximação de um-elétron como o nosso.

Lanoo, Baraff e Schlüter³² calcularam a separação de multipletos ("multiplet splitting") resultante para os sistemas estudados por Baraff, Kane e Schlüter⁸⁸ e concluíram que os efeitos de muitos corpos, apesar de não serem desprezíveis como estimado por Watkins e Messmer³¹ (para o diamante), são totalmente neutralizados pelo efeito JT para o estado fundamental do sistema.

Um aspecto importante que resta comentar é que, como resultado de distorções JT relativamente pequenas o nível de defeito pode sofrer um abaixamento substancial em energia^{87,88}. Nosso modelo, ao indicar o aparecimento de um nível t_2 na FP, com ocupação parcial, já prevê a ocorrência de um efeito JT fornecendo assim uma explicação qualitativa dos fenômenos observados para o centro Si:V. Além disso a localização do nível t_2 , na metade superior da FP, cria espaço para que após a distorção o nível de defeito continue a ser um nível profundo. Extrapolando as estimativas das referências 87 e 88 de um afundamento de $\sim .6$ eV para o nível de defeito, obteríamos, a partir do nosso resultado para o centro Si:V⁰ ideal, um nível correspondente ao centro distorcido a $\sim E_c + .15$ eV, muito próximo ao valor experimental⁷⁷. Mais uma vez queremos ressaltar a importância da autoconsistência no estudo de centros profundos em semicondutores⁸⁹, uma vez que a localização desse nível depende fundamentalmente do tratamento adequado da relaxação de carga.

V-C. CENTRO Si:A

Seguindo as evidências observadas por nós⁹⁰ de que o centro Si-A poderia ser formado a partir de um efeito Jahn-Teller sobre uma impureza substitucional de 0, prosseguimos nosso estudo do sistema Si:0, incluindo distorções segundo os modos permitidos. Como temos agora um átomo central, os modos JT a serem considerados incluem também o modo τ_2' .

Como dissemos na seção V-A, o enfoque perturbativo não é válido para o estudo de distorções do sistema Si:0 e deveríamos, a rigor, realizar o cálculo da estrutura eletrônica de diversos aglomerados $(16\text{Si} + 0)_{\text{Dist.}}$ para diferentes configurações distorcidas, e buscar entre essas configurações a que apresentasse a menor energia total, e que determinaria a geometria de equilíbrio do sistema. Entretanto, como é sabido, a busca de uma geometria de equilíbrio no MS-X α é dificultada pela forma aproximada como é calculada a energia total⁵⁰: além da aproximação "muffin-tin" para o potencial (base do método), para eliminar o cálculo de integrais tridimensionais faz-se a aproximação adicional de "muffin-tinizar" a densidade de carga.

O funcional de energia total no MS-X α pode ser escrito como (em unidades atômicas)

$$\begin{aligned}
 \langle E_{\text{TOT}} \rangle = & \sum_{i=1}^n n_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \\
 & + \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{3}{4} \int \rho(\vec{r}_1) V_{X\alpha}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\
 & - \sum_{p=1}^N \int \frac{Z_p}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_p|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_{p>q}^N \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (V-20)
 \end{aligned}$$

para um sistema com n elétrons e N núcleos, com

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i n_i \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{V-21})$$

onde estamos usando a notação do capítulo II e os n_i são números de ocupação. O potencial local de troca é dado pelo potencial X_α (equação (II-36)).

Inserindo em (V-21) as expressões (II-2), (II-4) e (II-20), vemos que

$$\begin{aligned} \rho^P(\vec{r}_1) &= \sum_i n_i \left[\sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} c_{\ell m}^{p,i} c_{\ell' m'}^{p,i} u_{\ell}^{p,i}(r_p(1)) u_{\ell'}^{p,i}(r_p(1)) \right. \\ &\quad \times \left. Z_{\ell m}(r_p(1)) Z_{\ell' m'}(r_p(1)) \right] \end{aligned} \quad (\text{V-22})$$

$$\begin{aligned} \rho^{II}(\vec{r}_1) &= \sum_i n_i \left[\sum_{p=0}^N \sum_{q=0}^N \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} A_{\ell m}^{*p,i} A_{\ell' m'}^{q,i} \right. \\ &\quad \times \left. f_{\ell}^p(kr_p(1)) f_{\ell'}^q(kr_q(1)) Z_{\ell m}(r_p(1)) Z_{\ell' m'}(r_q(1)) \right] \end{aligned}$$

e são estas expressões que deveriam ser inseridas no funcional em (V-20). Usando a notação de Connolly e Sabin⁵⁰, temos a energia de interação coulombiana elétron-elétron

$$V_c = \iiint \frac{[\rho(1) \rho(2)]}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \int \rho(1) V_c(1) d\vec{r}_1 \quad (\text{V-23})$$

$$\text{com} \quad V_c(1) = 2 \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2,$$

a energia de troca

$$U_{X_\alpha}(1) = \frac{3}{4} \int \rho(1) V_{X_\alpha}(1) d\vec{r}_1, \quad (\text{V-24})$$

e a energia de interação coulombiana elétron-núcleo

$$U_{EN} = \sum_{p=1}^N (-2Z_p) \int \frac{\rho(1)}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_p|} d\vec{r}_1 = - \sum_{p=1}^N Z_p \lim_{\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_p} V_c(2) \quad (\text{V-25})$$

Calculando inicialmente $V_c(1)$, temos para as regiões I e III para um orbital $\psi_i(\vec{r}_1)$:

$$V_c^i(1) = 2 \iiint \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} C_{\ell m}^{p,i} C_{\ell' m'}^{p,i} u_{\ell}^{p,i}(r_p(2)) u_{\ell'}^{p,i}(r_p(2)) \times \frac{Z_{\ell m}(r_p(2)) Z_{\ell' m'}(r_p(2))}{|\vec{r}_p(2) - \vec{r}_p(1)|} d^3 r_p \quad (V-26)$$

Essa integração não é trivial pois temos no denomina - dor uma função angular complicada, e a integração angular deve - ria também ser resolvida; para a região II a dificuldade seria ainda acrescida, pois temos já de início uma integral de dois cen - tros.

O que se faz no MS-X α é aproximar a densidade de car - ga por uma média "muffin-tin"

$$\rho_{MT}^p(1) = \frac{1}{4\pi} \iint \rho^p(1) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (V-27)$$

$$\rho_{MT}^{II}(1) = \underline{cte}$$

e temos então

$$\rho_{MT}^{p,i}(1) = \sum_{\ell, m} |C_{\ell m}^{p,i}|^2 \left[u_{\ell}^{p,i}(r_p(1)) \right]^2, \quad (V-28)$$

uma função somente radial. Esta ρ_{MT} é agora inserida nos fun - cionais $V_c(1)$ e $V_{X\alpha}(1)$ (que passam a ser "muffin-tin", $V_{c,MT}(1)$ e $V_{X\alpha,MT}(1)$) e a integração radial é feita numericamente. Lem - bramos que no cálculo de U_c e $U_{X\alpha}$, estamos agora trabalhando com duas densidades de carga, ambas "muffin-tin". A divisão do espaço do aglomerado tem assim uma influência extremamente forte sobre o valor da energia total encontrada, como demonstrado por Mitzdorf⁵¹ no estudo da molécula de água.

Passemos agora ao problema de utilizar o mínimo da cur

va $\langle E_{TOT} \rangle \times Q_k$ como critério para a determinação da geometria de equilíbrio do aglomerado: para cada geometria teremos uma divisão do espaço diferente, o que implica em diferentes erros absolutos no valor de $\langle E_{TOT} \rangle$, invalidando completamente a forma da curva. Além disso não temos meios de avaliar esses erros, o que torna inviável o uso deste critério.

Optamos então por guiar nosso estudo por dados experimentais, não somente a respeito da posição dos níveis de defeito na FP mas também e principalmente por dados de EPR e ENDOR sobre a interação hiperfina de contato. Esta quantidade é obtida experimentalmente^{10a} através da medida do tensor de interação hiperfina, $\vec{A}$, e é dada no núcleo p por

$$a_p = \frac{8\pi}{3} g_I g_N \mu_I \mu_N |\psi(\vec{R}_p)|^2 \quad (V-29)$$

A partir da função de onda fornecida pelo MS-X α , a contribuição no núcleo p é extraída facilmente como

$$\psi(\vec{R}_p) = \lim_{r_p \rightarrow 0} u_0^p(r_p) \quad (V-30)$$

Assim, construímos aglomerados distorcidos e comparamos os resultados obtidos para a densidade de probabilidade eletrônica sobre um determinado núcleo com os resultados experimentais.

Além disso, no caso do sistema Si:O, a própria geometria do aglomerado foi baseada na estimativa experimental. Verifica-se experimentalmente^{10a,70,71} que o elétron responsável pelo sinal de EPR (que chamaremos de elétron de defeito) está ocupando orbitais primariamente localizados em 2 átomos de Si, dirigidos à "vacância", como na Figura V-4; esses orbitais exibem simetria axial, porém deslocados dos eixos (111) de $0.8 \pm 0.2^\circ$,

no sentido de fechar o ângulo θ da Figura V-4, aproximando os dois átomos^{10a}.

FIGURA V-4. Esquema da localização dos eixos hiperfinos (hf) do centro Si-A.

Seguindo ainda a idéia de Watkins e Corbett^{10a} de que o oxigênio tentaria ligar-se aos outros dois átomos de Si, e também baseando-nos na simetria C_{2v} do centro Si-A, os modos escolhidos para a distorção foram diretamente de simetria T_2 , τ_2 e τ'_2 . Estudamos assim neste trabalho aglomerados distorcidos segundo os modos individuais, já suficientes para resultar no ângulo experimental θ ; não foram incluídas misturas de modos.

Como já comentamos, há possibilidade de ocorrência de um efeito SOJT acoplando os níveis a_1 e t_2 de defeito. Entretanto esse efeito deve certamente ser bastante mais fraco que o efeito JT normal esperado para o sistema $Si:O^-$ (que é o sistema detectado por EPR), e estudamos portanto a influência de distorções diretamente sobre esse sistema.

Mostramos na Figura V-5 os espectros de EPR consistentes para os aglomerados $(16Si + O^-)$ e

$(16\text{Si} + \text{O}^-)_{\tau_2'}$. Nessa figura os espectros são comparados em uma escala absoluta, pois todos os níveis devem ser afetados pela distorção. Os níveis são designados de acordo com o grupo de simetria adequado, T_d ou C_{2v} .

FIGURA V-5. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(16\text{Si} + \text{O}^-)$, $(16\text{Si} + \text{O}^-)_{\tau_2}$ e $(16\text{Si} + \text{O}^-)_{\tau_2'}$, correspondendo ao sistema $\text{Si}:\text{O}^-$ em configuração ideal, e ao mesmo sistema distorcido segundo os modos normais τ_2 e τ_2' , respectivamente. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida, e as regiões hachuradas indicam o intervalo de flutuações dos níveis de defeito (ver texto).

Vemos que a distorção provoca o aparecimento de uma série de níveis adicionais na FP, próximos ao topo da faixa de valência, que estão entretanto totalmente ocupados. A posição do nível de defeito propriamente dito não é muito afetada. Um ponto importante a ser destacado é que a degenerescência do nível não é quebrada pela distorção, em nenhum dos dois modos.

Esse fato ficou evidenciado pela seguinte razão: a posição relativa dos níveis a_1 , b_1 e b_2 resultantes do nível t_2 varia de acordo com a ocupação, porém sempre que o orbital b_2 é ocupado, o cálculo atinge a convergência com o orbital b_1 (vazio) abaixo do orbital ocupado b_2 ; quando o orbital b_1 é ocupado, a ordem dos níveis é trocada e o orbital vazio b_2 se coloca abaixo do orbital b_1 . A região hachurada da figura delimita o intervalo de flutuação dos três níveis, pois o orbital a_1 sempre acompanha de perto o nível mais alto. A flutuação dos níveis em um intervalo relativamente grande é causada pela distribuição de carga dos níveis b_1 e b_2 , que, como podemos ver nas Tabelas V-1 e V-2, é totalmente diferente. Não fosse isso poderíamos esperar uma flutuação menor.

Nas Tabelas V-1 e V-2 mostramos as energias orbitais e a distribuição de carga por orbital, normalizada a 1 elétron, para os aglomerados $(16\text{Si} + 0^-)_2$ e $(16\text{Si} + 0^-)_2$. O símbolo * indica os orbitais "de defeito". Nessas tabelas os átomos são divididos em classes de equivalência apropriadas para o grupo C_{2v} , e por clareza mostramos na Figura V-6 um esquema das novas classes. Segundo a interpretação experimental^{10a,70,71}, a distorção causaria o elétron de defeito a ser localizado principalmente nos átomos tipo 3. Analisando a distribuição de carga dos 3 orbitais "de defeito", vemos que o orbital b_1 tem sua carga concentrada principalmente nos átomos tipo 3 e seus vizinhos ime

T A B E L A V-1. Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado $(16\text{Si} + 0^-)_{\tau_2}$ e distribuição de carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa. * orbitais de defeito; ** orbitais 2s do O; *** orbitais 2p do O. Novos raios "muššín-tín": átomo tipo 3, 2.216 u.a.; átomo tipo 4, 2.178 u.a..

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	OXIGÊNIO (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 3) (tipo 4)		(tipo 5)	2ª CAMADA (tipo 6) (tipo 7) (tipo 8)		REGIÃO II	REGIÃO III
**a ₁ (2.0) (2.0) (2.0) (2.0) (2.0) (2.0) (2.0)	-19.35	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	-6.69	0.10	0.24	0.39	0.01	0.01	0.01	0.21	—
	-6.26	0.02	0.41	0.27	0.01	0.01	0.03	0.22	—
	-3.00	0.71	0.08	0.05	0.01	0.01	0.01	0.11	—
	-0.18	—	—	0.18	0.34	—	—	0.26	—
***	+0.29	—	0.16	—	0.01	0.35	0.21	0.26	—
	+1.46	0.01	0.04	0.09	0.14	0.06	0.13	0.23	0.01
	{ +1.74 +1.90	0.04	0.07	0.04	0.08	0.18	0.25	0.20	0.01
a ₂ (2.0) (2.0)	+0.03	—	—	0.17	—	—	—	0.25	—
	+0.21	—	0.17	—	—	—	0.57	0.26	—
b ₁ (2.0) (2.0) (2.0) (2.0)	-6.23	0.19	0.62	—	—	—	—	0.19	—
	-2.99	0.69	0.14	—	—	0.01	0.03	0.12	—
	-0.04	—	—	0.16	—	0.01	—	0.26	—
	+0.33	—	0.15	—	—	0.41	0.17	0.26	—
	{ +1.74 +1.90	0.04	0.11	—	—	0.19	0.45	0.20	0.01
b ₂ (2.0) (2.0) (2.0) (2.0)	-6.73	0.08	—	0.64	0.03	—	—	0.21	—
	-3.01	0.76	—	0.10	0.01	—	—	0.11	—
	-0.16	—	—	0.17	0.39	—	0.01	0.25	—
	+0.15	—	0.16	0.01	0.01	—	0.55	0.26	—
	{ +1.74 +1.90	0.03	—	0.11	0.19	—	—	0.20	0.01
T O T A L		9.16	12.26	12.23	10.96	10.96	10.98	7.12	0.04

T A B E L A V-2. Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado $(16Si + 0^-)\tau_2$ e distribuição de carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa. * orbitais de defeito; ** orbitais 2s do O; *** orbitais 2p do O. Novos raios "muffin-tin": átomos tipo 3 e 4, 2.136 u.a..

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	OXIGÊNIO (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo 3) (tipo 4)		(tipo 5)	2ª CAMADA (tipo 6) (tipo 7) (tipo 8)			REGIÃO II	REGIÃO III
			(tipo 3)	(tipo 4)		(tipo 6)	(tipo 7)	(tipo 8)		
a ₁ (2.0) (2.0) (2.0) * (2.0) (2.0) (2.0) * (0.0)	-19.14	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	-6.73	0.09	0.32	0.34	0.01	0.01	0.02	0.02	0.19	—
	-6.32	0.02	0.34	0.37	0.01	0.01	0.02	0.03	0.20	—
	-2.92	0.72	0.06	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	—
	-0.04	0.01	0.05	0.14	0.24	0.08	0.06	0.16	0.25	—
a ₂ (2.0) (2.0)	+0.03	—	0.17	0.05	0.09	0.25	0.13	0.04	0.25	—
	+1.51	0.01	0.07	0.10	0.14	0.06	0.13	0.26	0.22	0.01
	+1.85 { +1.94	0.05	0.09	0.03	0.09	0.16	0.24	0.12	0.20	0.01
b ₁ (2.0) (2.0) (2.0) (2.0) * (1.0)	+0.03	—	0.03	0.18	—	—	—	—	0.25	—
	+0.07	—	0.20	0.02	—	—	—	—	0.25	—
	-6.18	0.12	0.69	—	—	—	—	—	0.19	—
	-2.92	0.73	0.12	—	—	0.01	0.03	—	0.11	—
	-0.03	0.01	0.03	0.16	—	0.01	0.01	0.46	0.26	—
b ₂ (2.0) (2.0) (2.0) (2.0) * (0.0)	+0.08	—	0.18	0.02	—	0.32	0.15	0.07	0.25	—
	+1.85 { +1.94	0.05	0.14	—	—	0.18	0.43	—	0.20	0.01
	-6.77	0.10	—	0.65	0.02	—	—	—	0.20	—
	-2.92	0.70	—	0.14	0.01	—	—	0.04	0.11	—
	-0.03	—	0.11	0.10	0.21	—	0.26	0.03	0.25	—
T O T A L	+0.06	—	0.10	0.09	0.18	—	0.26	0.06	0.25	—
	+1.85 { +1.94	0.05	—	0.11	0.19	—	—	0.11	0.19	0.01
								0.44		
		9.09	12.54	12.44	10.93	10.90	10.91	10.93	6.88	0.04

FIGURA V-6. Esquema de divisão dos centros do aglomerado de 17 átomos nas classes de equivalência do grupo de simetria C_{2v} .

diatos (tipos 6 e 7), para ambos os aglomerados, enquanto o orbital a_1 tem uma distribuição de carga mais uniforme e o orbital b_2 tem sua carga concentrada exatamente nos outros dois átomos de silício (tipo 4) e seus vizinhos. Assim, apenas pela distribuição de carga, poderíamos identificar o orbital b_1 como estado de defeito. Além disso não há sinal magnético^{10a,70,71} sobre o átomo de ^{17}O ; esse fato corrobora a identificação do orbital b_1 , pois esse orbital apresenta um nó no plano de espelho definido pelos átomos tipo 2, 4 e 5, ou seja, não apresenta componentes de $\ell = 0$ sobre núcleos nesse plano. Especificamente sobre o núcleo de O , o mesmo poderia ser dito em relação ao orbital b_1 , que apresenta entretanto uma distribuição de carga incompatível com a detectada experimentalmente. Já o orbital a_1 tem componentes de $\ell = 0$ sobre todos os centros do aglomerado, e sua ocupação pelo elétron de defeito implicaria na existência de um sinal de ressonância sobre o núcleo de O .

Identificamos portanto o orbital b_1 como sendo o que abriga o elétron de defeito. As distribuições de carga mostradas nas Tabelas V-1 e V-2 foram obtidas como resultado de um cálculo autoconsistente com 1 elétron no orbital b_1 . Ainda analisando as Tabelas V-1 e V-2, notamos a forte redistribuição de carga entre átomos que originalmente pertenciam à mesma classe, e ainda que essa redistribuição atinge inclusive os átomos da 2ª camada. Apesar disso, a carga total em cada átomo permanece constante, e praticamente inalterada em relação ao aglomerado (17Si) (Tabela III-6). Gostaríamos ainda de salientar que, como resultado da distorção, o orbital 2s do átomo de O (indicado por **) é ainda mais contraído para o interior da esfera de O. Vemos também que os orbitais a_1 , b_1 e b_2 originários da quebra do 2º orbital t_2 (indicados por ***) mais fundo do sistema Si:O ideal podem responder pelos 4 elétrons p do átomo de O, apresentando também uma concentração de carga extremamente alta no interior da esfera de O.

Comparando agora resultados com os dados de ressonância magnética, a densidade de probabilidade do elétron de defeito (no orbital b_1 , segundo nossa interpretação) sobre o núcleo de Si tipo 3 assume, para os aglomerados distorcidos, os valores

$$|\psi(\vec{R}_3)|^2 = 6.10 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{modo } \tau_2)$$

$$|\psi(\vec{R}_3)|^2 = 5.90 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{modo } \tau_2')$$

que concordam com o valor experimental

$$|\psi(\vec{R}_3)|^2 = 3.15 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{exp.})$$

extraído da referência 10a.

A pequena diferença entre os valores obtidos por nós para $|\psi(\vec{R}_3)|^2$ não permite que seja feita uma escolha definiti-

va de um dos dois modos de distorção. Da mesma maneira, o espectro de energias para os dois modos (Figura V-5) apresenta uma diferença pequena, e a escolha ainda é ambígua, porém parece-nos indicar alguma preferência pelo modo τ_2 , que mantém o oxigênio substitucional. Para esse modo, o nível de defeito se apresenta a (0.10 ± 0.4) eV (resultado normalizado para o valor experimental da LFP), também em excelente acordo com o valor experimental de 0.17 eV ^{10b}.

Utilizando nossos resultados, devemos agora examinar o modelo previamente aceito para o centro Si-A, proposto nas referências 7 e 10a. Segundo esse modelo, que chamaremos de modelo de Watkins e Corbett, o oxigênio não está na posição substitucional, tendo se aproximado de 2 átomos de Si para formar uma molécula Si-O-Si. Os outros 2 átomos de Si envolvidos se aproximam e formam entre si uma ligação covalente. Esse modelo foi inferido a partir basicamente dos seguintes dados experimentais:

- a) o ângulo θ entre os dois átomos de Si que foram aproximados (Figura V-4) (Referência 10a).
- b) A não existência de sinal magnético proveniente do núcleo de O (Referência 10a).
- c) A existência de uma banda de vibração no infravermelho ($\sim 12 \mu$) que está diretamente relacionada ao centro Si-A, e que exibe dicroísmo compatível com a simetria do centro no modelo de Watkins e Corbett (Referência 7).

A primeira discordância entre nossos resultados e o modelo de Watkins e Corbett é quanto à formação da molécula Si-O-Si. Como dissemos acima, a distribuição de carga por orbital dos aglomerados $(16\text{Si} + 0^-)$ mostra claramente que o átomo de O não participa das ligações covalentes, não somente por ter seus elétrons

s totalmente contraídos, responsáveis inclusive pela formação de um nível hiperprofundo, mas porque também seus elétrons p estão contraídos dentro da esfera central. A mesma inoperância desse átomo no processo de reconstrução das ligações cristalinas foi também encontrada em outros semicondutores tetraédricos^{91,92}. Ainda mais, para o caso do $\text{Si}:\text{O}^-$ o efeito de distorções pequenas é no sentido de reforçar a retração dos orbitais do átomo de O. Assim segundo nossos resultados, não há formação da molécula $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ que seria responsável pelo deslocamento do átomo de O.

A segunda discordância se refere à localização da densidade de probabilidade do elétron de defeito. No modelo de Watkins e Corbett, o elétron de defeito tem 70% de sua carga nos átomos de Si que formam a ligação covalente Si-Si (tipo 3), enquanto nosso modelo prevê $\sim 14\%$ para essa concentração, distribuindo entretanto $\sim 50\%$ da carga sobre os 6 átomos de Si (tipos 6 e 7) diretamente ligados aos átomos tipo 3. Cabe aqui um exame mais cuidadoso das limitações de ambos os métodos, o nosso e o de Watkins e Corbett, na questão do tratamento da função de onda do elétron de defeito.

Ao calcular a distribuição de carga, Watkins e Corbett assumem que os orbitais dos átomos de Si envolvidos retêm seu caráter de híbridos sp^3 , como no caso da vacância. Entretanto, se, como nossos resultados indicam, o átomo de O não participa das ligações covalentes a sua própria presença deve forçar uma dehibridização dos orbitais do átomo de Si tipo 3, com uma transferência de carga do orbital "quebrado" para os orbitais "cristalinos" (back bonds). Como a análise de Watkins e Corbett está toda baseada nas hibridizações sp^3 uma dehibridização forte diminui a confiabilidade da distribuição de carga obtida pelos autores.

Nossos resultados, por outro lado, originam de um cálculo sobre um aglomerado finito e desse fato poderíamos esperar que houvesse uma tendência fictícia de acumular cargas sobre os átomos mais internos: a ocorrência do efeito inverso nos parece uma evidência de que a dehidridização realmente acontece.

Passemos agora a estabelecer um novo modelo para o centro Si-A, que mostraremos ser compatível com os dados experimentais disponíveis. O centro seria formado realmente quando um oxigênio intersticial captura uma vacância móvel, e entraria na posição substitucional. Segundo nossos cálculos, a estrutura eletrônica do sistema resulta em um nível t_2 (tridegenerado), vazio, pouco acima de um nível a_1 ocupado por dois elétrons, ambos na FP do Si. Esse arranjo é portanto candidato à ocorrência de um efeito SOJT; no estado de carga negativo visível a EPR, o orbital t_2 abriga 1 elétron e essa ocupação parcial pode agora provocar um efeito JT normal.

Propomos então que o centro Si-A é formado pela distorção Jahn-Teller sobre os átomos de silício vizinhos a um átomo substitucional de oxigênio.

Para substanciar nosso modelo temos os resultados apresentados nesta seção de cálculos realizados sobre aglomerados de 17 átomos, $(16\text{Si} + \text{O})$, aos quais foram incorporadas distorções dos 5 átomos internos segundo os modos JT previstos para o sistema, τ_2 e τ'_2 , ajustando a posição dos átomos de Si tipo 3 ao ângulo entre os eixos hiperfinos (θ - Figura V-6) medido experimentalmente^{10a}. Como resultado dessas distorções, o centro passa a exibir simetria C_{2v} e o nível t_2 na FP é quebrado em 3 níveis, a_1 , b_1 e b_2 , que mantêm ainda uma degenerescência acidental; a partir da análise da distribuição de carga desses orbitais identificamos o orbital b_1 como "de defeito". Obtivemos

então para a densidade de probabilidade do elétron de defeito sobre o núcleo do átomo de Si tipo 3 um valor bastante próximo do valor experimental, para ambos os modos de distorção estudados, e dada a simetria do orbital de defeito, a densidade de probabilidade sobre o núcleo de O é nula, explicando a inexistência do sinal magnético correspondente.

Baseados apenas em nossos resultados não nos é possível determinar sem ambiguidade o modo (τ_2 ou τ'_2) específico pelo qual o sistema distorce, já que os resultados obtidos para os dois casos apresentam-se compatíveis com os dados experimentais de ressonância magnética. Entretanto usando o argumento, assumido na referência 7, de que a banda de absorção infravermelha a $\sim 12 \mu$ é proveniente de uma vibração assimétrica, o modo τ_2 (que conserva o átomo de O na posição substitucional) nos parece mais apropriado, pelas seguintes razões de simetria: com o sistema distorcido no modo τ'_2 a geometria é tal que o próprio modo de distorção JT ($T_d \rightarrow C_{2v}$, τ'_2) se coloca como um dos modos normais de vibração do sistema já na simetria C_{2v} , e deve por isso ser acentuado. Ora, a simetria desse modo é A_1 (de C_{2v}), e, além disso, sendo uma vibração ao longo do eixo z não exibiria o dicroísmo observado. Já na geometria atingida por uma distorção segundo o modo τ_2 isso não ocorre, e a vibração observada pode corresponder a uma das duas representações assimétricas B_1 ou B_2 . Essa identificação deve ser considerada como tentativa, porém tem a seu favor, em primeiro lugar, o fato da magnitude da constante de força da vibração ser presumivelmente menor que para o arranjo τ'_2 (maior distância Si-O), e em segundo lugar concorda com a identificação (também tentativa) feita previamente com base na posição do nível de defeito na FP.

Apesar do aglomerado modelo utilizado neste trabalho

ser relativamente pequeno, os aspectos principais da formação do centro Si-A podem ser obtidos através de nossos resultados. Sentimos que o estudo desse mesmo centro usando um aglomerado maior (29 ou 35 átomos) certamente seria conveniente inclusive porque se poderia então estimar o efeito de distorções sobre os átomos da 2^a camada. Entretanto o tamanho do aglomerado não compromete as conclusões deste trabalho que podemos resumir em dois pontos: a estrutura eletrônica obtida para o centro Si:O^- indica a ocorrência de uma distorção Jahn-Teller, e os efeitos dessa distorção podem explicar satisfatoriamente todas as características detetadas experimentalmente e relacionadas ao centro Si-A.

CAPÍTULO VI

DEFEITOS COMPLEXOS EM Si

VI-A. INTRODUÇÃO

Defeitos complexos agregando impurezas e vacâncias em semicondutores podem ser produzidos por irradiação ou podem surgir como defeitos nativos, e têm sido muito estudados experimentalmente^{2,3,5,9,10,75,76}. Alguns defeitos complexos estão inclusive melhor caracterizados que os defeitos isolados que lhe são origem: um exemplo típico é a divacância em Si^{2-5,9,10}, que é mais facilmente estudada que a monovacância pois, como já dissemos, esta última é móvel a temperaturas $\gtrsim 20^\circ\text{K}$. A divacância é também exemplo do complexo mais simples que pode ser formado a partir de defeitos individuais, que é um par de defeitos em posições vizinhas na rede.

Como resultado da interação entre defeitos, a estrutura eletrônica de complexos pode ser bastante diferente daquela dos defeitos isolados. Em um semicondutor fortemente dopado com doadores rasos, por exemplo, pode ocorrer a formação de uma faixa de impureza, provocando uma transição isolante-metal; o tratamento teórico desse tipo de efeito⁹³ depende basicamente da validade da teoria de massa efetiva¹⁶⁻¹⁸ (TME). Como resultado de irradiação de cristais de Si dopados com fósforo (P), alguns espectros de ressonância magnética foram identificados como originando do par P-V⁷⁵, e pares de fósforo segundos vizinhos na rede, acoplados ou não a uma vacância^{11,94} (P-Si-P e P-V-P). Esse tipo de complexos, com interação forte entre defeitos, deve fugir do escopo da TME e é necessário um tratamento teórico mais adequado.

Nesse sentido vem sendo desenvolvido um grande esforço, porém até agora um número reduzido de complexos teve sua estrutura eletrônica estudada, em geral por métodos semiempíricos^{34,46}.

Como exemplo típico de defeitos complexos em Si, a divacância tem sido objeto mais frequente de estudos teóricos^{34,46}; além disso por ser um defeito sempre presente em amostras irradiadas, suas características estão bem estabelecidas experimentalmente^{5,9,10b,12}, evidenciando a ocorrência de distorções. Até agora, não foi realizado um estudo baseado em um método de primeiros princípios que possa explicar satisfatoriamente os aspectos observados experimentalmente para esse centro.

Neste capítulo, estudamos dois exemplos de defeitos complexos em Si, o par de átomos de fósforo, em estados de carga neutro e positivo (Si:P_2^0 e Si:P_2^+) e a divacância, em estados de carga positivo, neutro e negativo (Si:V_2^0 , Si:V_2^+ e Si:V_2^-); para ambos os defeitos, é prevista a ocorrência de efeito JT e esses efeitos são estudados explicitamente para os sistemas Si:V_2^+ e Si:V_2^- .

VI-B. SIMULAÇÃO DO DEFEITO

Como dissemos no capítulo III, a simetria de um defeito complexo como os estudados neste trabalho é D_{3d} , em configuração ideal. A simulação do defeito se faria então de maneira análoga à descrita no capítulo IV para defeitos isolados, com a substituição agora dos 2 átomos centrais dos aglomerados "perfeitos" (8Si) e (20Si), construídos em simetria D_{3d} . Entretanto precisamos, uma vez obtida a estrutura eletrônica do aglomerado "de defeito", compará-la à obtida para o aglomerado "perfeito" a

fim de localizar os níveis de defeito com relação à estrutura de faixas do cristal. Ainda de modo semelhante ao utilizado para o estudo de defeitos simples, devemos identificar um ou mais orbitais de valência que não são afetados pela presença do complexo, e usá-los como referência para comparação da estrutura de níveis. A faixa de valência para o aglomerado (8Si) é formada somente pelas ligações entre os átomos centrais e os primeiros vizinhos, assim todos os níveis serão afetados pelo defeito. Esse aglomerado não pode portanto ser utilizado neste estudo.

Trabalhando com o aglomerado (20Si), devemos analisar o comportamento dos orbitais que não pertençam às simetrias resultantes das ligações internas do aglomerado, que são exatamente as presentes na faixa de valência do aglomerado (8Si). Analisando a última coluna da Tabela III-2 vemos que nesse caso devemos escolher como referência orbitais pertencentes às simetrias a_{2g} ou a_{1u} , e que se comportem como estados de valência quando da implantação dos defeitos. A escolha de orbitais pertencentes a qualquer uma dessas representações seria análoga à escolha da representação t_1 para os aglomerados em simetria T_d , uma vez que esses orbitais não têm componentes de $\ell \leq 2$ sobre as esferas centrais.

A simulação de um par de defeitos em configuração ideal é então realizada pela substituição dos 2 átomos centrais do aglomerado (20Si), mantendo as outras condições (parâmetros "muffin-tin", carga na esfera de Watson) constantes; construímos assim os aglomerados de defeito (18Si + V_2) e (18Si + P_2). No caso da divacância, como no caso da monovacância, o cálculo é continuado a partir dos resultados finais para o aglomerado perfeito, assumindo um potencial tentativa inicial constante para o interior das esferas vazias, igual ao potencial da região interatômica

ca. Para o par de átomos de fósforo, o cálculo é novamente iniciado a partir da construção de um potencial molecular como a superposição de potenciais atômicos, e incluindo a transferência para a esfera de Watson dos 30 elétrons ocupando orbitais de superfície. Para as esferas dos átomos de P, o parâmetro do potencial de troca é o calculado por Schwarz^{49b} para o P atômico, $\alpha = 0.7262$.

Para um defeito ionizado, a carga na esfera de Watson é ajustada para preservar a neutralidade do aglomerado.

Uma vez obtidos os resultados finais autoconsistentes para os aglomerados "de defeito", verificamos que, como era esperado, ambos os orbitais $1a_{2g}$ e $1a_{1u}$ se comportam como estados de valência, apresentando distribuições de carga virtualmente inalteradas para os aglomerados "perfeito" e "de defeito", e esses orbitais são tomados como referência para definição da estrutura de faixas sobre os aglomerados "de defeito". A escolha de um entre os dois orbitais é irrelevante, pois a diferença entre os níveis de energia correspondentes, $\Delta\epsilon = (\epsilon_{1a_{2g}} - \epsilon_{1a_{1u}})$ é absolutamente constante.

VI-C. SISTEMAS Si:P_2 e Si:P_2^+

Mostramos na Figura VI-1 os espectros de energias autoconsistentes para os aglomerados $(18\text{Si} + \text{P}_2)$ e $(18\text{Si} + \text{P}_2^+)$, comparados ao espectro de energias para o aglomerado de referência (20Si) . Podemos notar que a introdução do defeito causa uma perturbação relativamente fraca na estrutura da faixa de valência do aglomerado, produzindo um deslocamento quase uniforme dos ní-veis correspondentes a orbitais de simetria a_{1g} , e_g , a_{2u} e e_u . Esse efeito é esperado desde que, como dissemos, essas são as si

FIGURA VI-1. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (20Si), (18Si + P₂) e (18Si + P₂⁺), correspondendo ao cristal puro de Si e aos sistemas Si:P₂ e Si:P₂⁺, respectivamente. As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida. A ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo •.

metrias resultantes das ligações internas do aglomerado e os orbitais $3s$ e $3p$ do átomo de P têm energia mais baixa que os orbitais correspondentes do átomo de Si .

Mostramos na Tabela VI-1 a distribuição de carga por orbital, normalizada a 1 elétron, para os orbitais ocupados do aglomerado ($18Si + P_2^+$). Os resultados para o aglomerado ($18Si + P_2$) são semelhantes portanto não são mostrados. A análise conjunta das Tabelas VI-1 e III-5 (distribuição de carga para o aglomerado ($20Si$)) nos mostra que os átomos de P estão envolvidos na reconstrução das ligações cristalinas com os átomos de Si vizinhos. Essa análise pode ser feita a partir da semelhança entre as distribuições de carga para os orbitais $1a_{1g}$ e $4e_g$, que definem os limites da faixa de valência para o aglomerado ($20Si$), e para os orbitais correspondentes do aglomerado ($18Si + P_2^+$); lembramos que esses orbitais podem ser relacionados diretamente às ligações internas do aglomerado, como vimos no capítulo III. Notamos também que o orbital $1a_{1g}$, no aglomerado de defeito, exibe uma concentração de carga maior no interior das esferas centrais: esse fato pode indicar uma tendência dos átomos de P a formarem entre si uma ligação molecular mais forte, ao mesmo tempo em que contribuem para refazer as ligações com os átomos hospedeiros.

Além dessa perturbação sobre a faixa de valência, vemos pela Figura VI-1 que o sistema $Si:P_2$ introduz dois níveis na faixa proibida, de simetria a_{2u} e e_g ; os elétrons adicio-nais fornecidos pelo átomo de P são abrigados no orbital a_{2u} , que está totalmente ocupado no estado neutro do defeito, e o orbital e_g está vazio. Vemos pela Figura VI-1 que a ionização do centro não produz alterações fortes na estrutura de níveis do complexo, nem tampouco os efeitos de polarização de spin. Norma

T A B E L A VI-1

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado ($18\text{Si} + \text{P}_2^+$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa. * orbital "de defeito".

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA eV	ATOMOS CENTRAIS (tipo 2)	1ª CAMADA (tipo3)	2ª CAMADA (tipo4)	REGIÃO II	REGIÃO III
$1a_{1g}(2.0)$	-13.05	0.76	0.07	—	0.17	—
$a_{1g}(2.0)$	-7.12	0.08	0.43	0.26	0.22	—
$a_{1g}(2.0)$	-4.56	0.31	0.13	0.33	0.23	—
$a_{1g}(2.0)$	-2.78	0.37	0.22	0.21	0.20	—
$1a_{2g}(2.0)$	-3.18	0.0	0.09	0.69	0.22	—
$e_g(4.0)$	-7.30	0.05	0.59	0.14	0.21	—
$e_g(4.0)$	-5.06	0.02	0.07	0.69	0.22	—
$e_g(4.0)$	-2.71	0.19	0.12	0.47	0.21	—
$4e_g(4.0)$	-1.06	0.27	0.26	0.24	0.22	—
$1a_{1u}(2.0)$	-5.29	0.0	0.03	0.74	0.23	—
$a_{2u}(2.0)$	-11.40	0.71	0.13	—	0.16	—
$a_{2u}(2.0)$	-6.24	0.10	0.52	0.18	0.20	—
$a_{2u}(2.0)$	-1.77	0.04	0.19	0.57	0.20	—
* $a_{2u}(1.0\uparrow)$	+1.22	0.34	0.23	0.15	0.28	—
$e_u(4.0)$	-7.58	0.06	0.53	0.18	0.23	—
$e_u(4.0)$	-4.66	0.06	0.12	0.60	0.22	—
$e_u(4.0)$	-3.39	0.16	0.12	0.48	0.24	—
$e_u(4.0)$	-1.63	0.29	0.24	0.25	0.22	—
T O T A L		14.78	12.00	11.52	11.01	0.06

lizando nossos resultados para o valor experimental da LFP, os níveis de defeito estão localizados a $E_v + 0.79$ eV (a_{2u}) e $E_v + 0.99$ eV (e_g) para o sistema Si:P_2^+ , correspondendo esses valores ao potencial de spin paralelo (up). Considerando que em amostras altamente dopadas com P (onde se espera possa ocorrer o centro Si:P_2) o nível de Fermi está muito próximo ao fundo da faixa de condução, essa estrutura de níveis caracteriza o centro Si:P_2 como um defeito profundo aceitador (deep trap). Esse centro poderia ser observado experimentalmente por técnicas convencionais de medida de condutividade quando da implantação do íon molecular P_2^+ sobre amostras de Si: poderíamos esperar comportamentos elétricos diferentes para amostras desse tipo e amostras onde se implanta diretamente o P atômico, supondo que haja uma concentração residual de centros Si:P_2^+ .

Por outro lado, o centro em estado de carga positivo Si:P_2^+ deve ser também visível a experiências de ressonância magnética (EPR e ENDOR). Como dissemos na seção VI-A, outros centros envolvendo o átomo de P são bem caracterizados, no sentido em que um espectro de ressonância magnética está relacionado a um modelo estrutural bem estabelecido. Por exemplo, o espectro G8⁷⁵ de EPR está vinculado ao par PV, o espectro NL1^{11,94} ao complexo PV^+P . Na referência 94, o espectro NL3 foi relacionado especulativamente por Sieverts ao centro Si:P_2^+ estudado neste trabalho. Os sinais de ressonância magnética (EPR) foram obtidos de amostras de Si fortemente dopadas com P (concentração $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) e irradiadas com elétrons de 1.5 MeV. A partir da intensidade dos sinais, o autor infere para a concentração de centros envolvendo 2 átomos de P um valor alto, $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, indicando uma tendência dos átomos de P a formar agregados envolvendo possivelmente vacâncias.

O espectro NL3 mostra uma estrutura hiperfina particular que pode ser analisada por um hamiltoniano de spin acoplando um spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ a dois átomos de spin nuclear $I = \frac{1}{2}$. A interação hiperfina com o átomo ^{31}P é razoavelmente grande, resultando no valor de 150 MHz para o termo de contato (a_p).

Sieverts usa também um modelo LCAO baseado nas hibridizações sp^3 para análise dos dados experimentais, e conclui que o defeito responsável pelo espectro NL3 não está associado a ligações quebradas ou tortas (bent bonds). Além disso, a simetria do defeito extraída do espectro NL3 é C_{2h} ou C_{1h} ($\sim <111>$ axial), sugerindo que o defeito possa estar relacionado a um par de átomos de P vizinhos na rede. A associação do modelo Si:P_2^+ ao espectro NL3 é considerada especulativa pelo autor, devido à falta atual de dados corroborativos que devem vir da interação hiperfina com átomos vizinhos de ^{29}Si .

Segundo nossos resultados, o espectro de ressonância magnética NL3 pode realmente estar relacionado ao centro Si:P_2^+ . Vemos que para o aglomerado $(18\text{Si} + \text{P}_2^+)$ o orbital de defeito a_{2u} está ocupado por 1 elétron, o que resulta em um spin eletrônico para o centro $S = \frac{1}{2}$. Voltando à análise da Tabela VI-1, vemos que esse orbital tem uma concentração de cargas relativamente alta no interior das esferas de P ($\sim 34\%$ entre as 2 esferas). A partir dos resultados para a densidade de probabilidade eletrônica sobre o núcleo de P, obtemos para o termo de contato $a_p \sim 800$ MHz; para esse valor, a contribuição maior vem do próprio orbital a_{2u} de defeito, sendo desprezíveis as contribuições devidas aos efeitos de polarização de spin.

O estado fundamental do aglomerado $(18\text{Si} + \text{P}_2^+)$ resulta na ocupação de um orbital não degenerado a_{2u} . Entretanto, sa-

lientamos que a proximidade dos níveis a_{2u} e e_g , na FP, sugere a possibilidade de ocorrência de um efeito SOJT. Os modos JT permitidos nesse caso devem estar contidos no produto direto $A_{2u} \otimes E_g = E_u$. Procedendo de modo análogo ao descrito no capítulo anterior, obtemos a coordenada normal de vibração segundo o modo E_u para 8 átomos em simetria D_{3d} , que leva o sistema à simetria C_{1h} . A redistribuição de carga que se segue a uma distorção pode diminuir a discrepância entre o nosso resultado para a interação de contato e o valor experimental.

Finalizando, nossos resultados indicam em primeiro lugar que o comportamento de sistemas como $Si:P_2$ e $Si:P_2^+$ não devem ser analisados dentro do contexto da teoria da massa efetiva. Apesar do átomo isolado de P produzir um nível raso típico quando substitucional em Si, para o complexo os estados de defeito devem estar relacionados a funções de onda bastante localizadas. Como segundo ponto, nossos resultados parecem corroborar o modelo especulativo proposto por Sieverts⁹⁴ para o defeito responsável pelo espectro de EPR NL3, se admitirmos a ocorrência de um efeito SOJT. Concorrendo para a associação do centro $Si:P_2^+$ ao espectro NL3, temos a presença de um spin desemparelhado, a reconstrução das ligações cristalinas e a simetria do centro, aspectos previstos pelo modelo teórico e detectados experimentalmente.

VI-D. DIVACÂNCIA EM Si - Si:V₂

A divacância é criada como um defeito primário pela irradiação de amostras de Si por elétrons^{3,4,10b}, raios γ ⁵, etc., ou pela difusão de outros defeitos envolvendo vacâncias^{10b}. A ocorrência da divacância é detetada experimentalmente em forma de espectros de EPR^{10b,12,14}, limiares de fotocondutividade⁵, mudanças de capacitância em junções^{3,4,97}, etc., que independem em grande parte da espécie química dos dopantes presentes na amostra, e cuja produção tem dependência típica com outros parâmetros tais como dose e temperatura de irradiação². Por ser um defeito primário, a divacância tem sido muito estudada experimentalmente porém, contrariamente a defeitos como o centro-A e a vacância simples, a estrutura de níveis introduzidos pela divacância na faixa proibida do Si ainda é assunto de controvérsia. A ausência de 2 átomos de Si adjacentes deixa 6 orbitais flutuantes, um em cada primeiro vizinho ao defeito, e a recombinação desses orbitais deve dar origem a orbitais de defeito que, como discutido no caso da vacância, podem introduzir níveis na FP do cristal. Experimentalmente observa-se que a divacância é responsável pela introdução de pelo menos 3 níveis na FP, 2 doadores e um aceitador, que foram associados a diferentes estados de carga do centro. Não há consenso, entretanto, quanto à localização desses níveis. Reunimos na Tabela VI-2 alguns resultados experimentais relativos à posição dos níveis da divacância, obtidos por técnicas distintas. Essa tabela exemplifica o comentário feito no capítulo I a respeito da dificuldade encontrada algumas vezes quanto a extrair, dos dados experimentais disponíveis, um valor preciso para comparação com resultados teóricos. No entanto, a análise dos dados na Tabela VI-2 mostra que a estrutura dos níveis de defeito é, no caso da divacância, certamen

T A B E L A VI-2

Localização dos níveis introduzidos pela divacância na faixa proibida do Si.

	tipo de amostra	tipo de medida	Estados de carga e níveis de energia
Sigtridsson e Lindstrom ^a	n	condutividade (versus T)	V_2^{--} $E_c - 0.44$ eV V_2^- $E_c - 0.58$ eV $V_2^+ > E_v + 0.27$ eV
Evwaraye e Sun ^b	n irradiada com elétrons, 1.5 MeV 3.0 MeV	DLTS	V_2^{--} $E_c - 0.23$ eV V_2^- $E_c - 0.41$ eV
Watkins e Corbett ^c	n elétrons 1.5 MeV	EPR (G7) Monitorado pelo nível de Fermi	V_2^{--} $E_c - 0.4$ eV $V_2^- \sim E_c - 0.6$ eV
	P elétrons 1.5 MeV	EPR (G6) Monitorado por fotoeliminação do sinal	V_2^+ $E_c + 0.25$ eV
Krynicky e Bourgoin ^d	n elétrons 0.15 a 3.0 MeV	TSCAP e DLTS	V_2 $E_c - 0.23$ eV $E_c - 0.39$ eV
Milevskii e Pagava ^e	n elétrons 2.2 MeV	condutividade (versus T de irradiação)	V_2^{--} $E_c - 0.4$ eV V_2^- $E_c - 0.55$ eV
Young e Corelli ^f	n elétrons, 1.5 MeV γ (^{60}Co)	emissão fotoelétrica no infravermelho	V_2^- $E_c - 0.54$ eV V_2^0 $E_c - 0.75$ eV
	P		V_2^0 $E_c - 0.72$ eV V_2^+ $E_v + 0.32$ eV
Brabant e outros ^g	P elétrons 1.5 MeV	DLTS	V_2^+ $E_v + 0.11$ eV
Mooney e outros ^h	P elétrons 1 MeV	TSCAP	V_2^+ $E_v + 0.23$ eV

a) Referência 95

b) Referência 96

c) Referência 10b

d) Referência 3

e) Referência 2

f) Referência 5

g) Referência 4

h) Referência 97

te mais complexa que no caso do centro Si-A ou da vacância simples; além disso a ocorrência de diferentes estados de carga está provavelmente correta.

Por outro lado os espectros de EPR e ENDOR relacionados à divacância foram já muito estudados^{10b,12,14,94}, e a simetria do centro (C_{2h}) assim como a distribuição da densidade de probabilidade do elétron de defeito estão estabelecidos. Os espectros de ressonância magnética Si-G6 e Si-G7 foram identificados por Watkins e Corbett^{10b} aos estados de carga V_2^+ e V_2^- , respectivamente; ainda utilizando um modelo qualitativo LCAO para a reconstrução das ligações baseado nas hibridizações sp^3 , Watkins e Corbett^{10b} propuseram uma estrutura para os níveis de defeito mostrada na Figura VI-2. A ocupação parcial do orbital e_u provocaria uma distorção JT segundo o modo ϵ_g ($E_u \otimes E_u = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$), o que levaria o centro à simetria C_{2h} . Segun

FIGURA VI-2. Modelo proposto por Watkins e Corbett (Referência 10b) para a estrutura de níveis e reconstrução das ligações para a divacância em Si.

do ainda Watkins e Corbett, a distorção se processa de forma a que 4 dos átomos vizinhos ao defeito se aproximem aos pares, formando entre si ligações covalentes, enquanto o elétron de defeito é acomodado no orbital "longo" entre os outros dois átomos (B e B' na Fig. VI-2, no plano de espelho da divacância). Esse modelo simples é capaz de descrever qualitativamente as características gerais observadas para a divacância por EPR ou ENDOR, porém é demasiadamente rudimentar para prever realmente o ordenamento dos níveis de defeito, e propriedades relacionadas.

Tentativas teóricas para reproduzir a estrutura eletrônica da divacância em Si, incluindo efeitos de distorções da rede, foram realizadas através de métodos LUCA-EHT não autoconsistentes. Lee e McGill⁴⁶ com células unitárias de 64 centros (62 átomos de Si + 2 vacâncias) obtiveram para a divacância neutra Si:V_2^0 em simetria ideal (D_{3d}), um único nível na FP, de simetria e_g ocupado por 2 elétrons. Os resultados de Ammerlaan e Wolfrat³⁴ para a divacância positiva Si:V_2^+ , com a mesma célula unitária, são essencialmente os mesmos a menos da ocupação do nível; ambos os trabalhos posicionam o nível de defeito na metade inferior da faixa proibida. Como efeito das distorções implementadas pelos autores, esse nível é quebrado em 2 ($a_g + b_g$) permanecendo ambos os níveis na FP, ainda na metade inferior; somente para distorções grandes, Lee e McGill encontram um outro nível, de simetria b_u , também na FP abaixo dos outros dois níveis de defeito. Dificilmente a complexidade exibida pela estrutura de níveis detectada experimentalmente poderia ser explicada por esses resultados. Em um cálculo semelhante, com células unitárias de 68 centros e através de uma versão iterativa da EHT⁹⁸, Weigel e Ammerlaan obtiveram resultados já bastante diferentes para o centro Si:V_2^+ . Esses resultados indicam a introdução de

2 níveis na FP, de simetrias e_u e e_g , dos quais apenas o nível e_u está ocupado (por 1 elétron); a posição dos níveis varia agora mais sensivelmente com a distorção, cobrindo um intervalo (para os 4 níveis a_g , b_g , a_u e b_u) de $E_v + 0.3$ eV a $E_v + 0.6$ eV. Estados doadores como detectados experimentalmente são ainda difíceis de explicar, entretanto devemos lembrar que a EHT é um método bastante limitado, mesmo na versão iterativa.

Nossos resultados para a estrutura eletrônica da divacância ideal em Si, nos estados de carga neutro, uma vez positivo e uma vez negativo ($Si:V_2^0$, V_2^+ e V_2^-) estão mostrados na Figura VI-3. Como vemos, nossos resultados indicam que a divacância neutra introduz 3 níveis na FP de simetrias a_{1g} , a_{2u} e e_g , todos ocupados (o último por 2 elétrons somente). Nos estados de carga ionizados o cálculo foi realizado no limite de polarização de spin, e os resultados são mostrados na figura; para o estado de carga neutro teríamos várias configurações de multipletos (spins 0 ou 1), e foge do escopo do modelo de um-elétron aqui adotado a determinação do estado fundamental. É interessante notar que nenhum espectro de EPR relativo a spin 1 foi associado à divacância nas referências 10b, 12, 14 ou 94. Os spins detectados para os espectros Si-G6 e Si-G7, $S = \frac{1}{2}$, indicando a existência de um elétron desemparelhado, são compatíveis com nossos resultados para os sistemas $Si:V_2^+$ e $Si:V_2^-$.

Vemos pela Figura VI-3 que a divacância causa uma forte perturbação na faixa de valência: os níveis do topo e do fundo da faixa foram fortemente deslocados. Como já comentamos, esses níveis estão relacionados às ligações mais internas do aglomerado. Mostramos na Tabela VI-3 a distribuição de carga por orbital para os orbitais ocupados no aglomerado ($18Si + V_2^0$), juntamente com a distribuição de carga total, em elétrons, para as di

ferentes regiões do aglomerado; os resultados para os sistemas ionizados são semelhantes e por isso não são mostrados. O primeiro ponto a ser destacado é que a concentração de carga nas esferas das vacâncias corresponde aproximadamente à metade do valor encontrado para a vacância simples (Tabela IV-1), porém ainda assim a densidade de carga média no interior das esferas das vacân

FIGURA VI-3. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados (20Si), (18Si + V₂⁰), (18Si + V₂⁺) e (18Si + V₂⁻), representando o cristal perfeito de Si e os sistemas Si:V₂⁰, Si:V₂⁺ e Si:V₂⁻, respectivamente; as linhas tracejadas delimitam a faixa proibida; a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo •.

T A B E L A VI-3

Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para as diferentes regiões do aglomerado ($18\text{Si} + \text{V}_2^0$) e distribuição total de carga, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa. * orbital "de defeito".

ORBITAL (Ocupação)	ENERGIA (eV)	VACÂNCIAS (tipo2)	1ª CAMADA (tipo3)	2ª CAMADA (tipo4)	REGIÃO II	REGIÃO III
a_{1g} (2.0)	-7.17	0.02	0.45	0.29	0.24	—
(2.0)	-4.08	0.03	0.25	0.49	0.22	—
* (2.0)	+0.24	0.29	0.30	0.09	0.31	—
a_{2g} (2.0)	-3.18	—	0.08	0.70	0.22	—
e_g (4.0)	-6.58	—	0.52	0.25	0.22	—
(4.0)	-4.97	—	0.11	0.66	0.22	—
(4.0)	-2.06	—	0.19	0.60	0.20	—
* (2.0)	+1.38	0.01	0.32	0.36	0.31	—
a_{1u} (2.0)	-5.29	—	0.03	0.74	0.23	—
a_{2u} (2.0)	-6.65	0.02	0.60	0.15	0.23	—
(2.0)	-2.16	0.04	0.17	0.57	0.22	—
* (2.0)	+1.16	0.15	0.32	0.20	0.32	—
e_u (4.0)	-6.89	—	0.45	0.31	0.23	—
(4.0)	-4.36	—	0.21	0.56	0.22	—
(4.0)	-2.75	—	0.16	0.61	0.22	—
T O T A L		0.60	11.94	11.60	9.84	0.07

cias ($\sim 1.3 \times 10^{-2}$ e a_0^{-3}) é cerca de quatro vezes maior que a densidade de cargas na região interatômica ($\sim 3 \times 10^{-3}$ e a_0^{-3}), demonstrando o rearranjo de cargas que ocorre no aglomerado. Além disso, apesar de a carga total no interior das esferas externas (tipo 4) não apresentar variação em relação ao aglomerado (20Si), um comportamento atípico é encontrado para os estados de defeito

(indicados pelo símbolo *) todos eles com $\sim 31\%$ de carga na região II. Esse comportamento pode ser atribuído em parte ao potencial "muffin-tin", que transfere cargas dos níveis mais rasos para a região II.

Dos três estados de defeito (a_{1g} , a_{2u} e e_g) localizados na FP do cristal, os dois primeiros estão totalmente ocupados e o orbital e_g abriga 2, 1 ou 3 elétrons para os estados de carga neutro, positivo e negativo, respectivamente. Vemos assim que todos os elétrons associados aos orbitais quebrados são acomodados em orbitais com níveis na FP. Além disso vemos pela Figura VI-3 que, na simetria D_{3d} , a posição dos níveis na FP praticamente não é afetada pelo estado de carga.

A ocupação parcial do orbital e_g indica a ocorrência de distorções JT, e os modos permitidos são também nesse caso pertencentes à representação E_g ($E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$), já que o modo A_{2g} corresponde a uma rotação pura. A obtenção dos 2 modos ϵ_g é feita de maneira análoga à descrita no capítulo V para os modos ϵ e τ_2 , usando agora os operadores de projeção do grupo de simetria D_{3d} ⁸⁵. Mostramos na Figura VI-4 um esquema dos 2 modos, que chamaremos ϵ_{gxy} e ϵ_{gz} , obtidos para 6 átomos em simetria D_{3d} ; a simetria resultante da distorção é C_{2h} para ambos os modos.

Realizamos então o estudo da estrutura eletrônica de aglomerados distorcidos segundo os modos permitidos para os estados de carga positivo e negativo do centro, $Si:V_2^-$ e $Si:V_2^+$. Não temos para a divacância informações precisas quanto à geometria do defeito, e deveríamos portanto estudar o efeito de distorções de várias magnitudes. Como já frisamos, não poderíamos usar como critério a curva da energia total do aglomerados versus distorção, e devemos nos basear em dados de campo hiperfino, e na

FIGURA VI-4. Esquema dos 2 modos normais ϵ_g de vibração de 6 átomos em simetria D_{3d} ; no modo ϵ_{gz} apenas a co ordenada z é afetada.

estrutura de níveis na FP. Seguindo então a sugestão de Watkins e Corbett^{10b} escolhemos aproximar quando possível os átomos que formariam ligações covalentes, o que significa escolher os modos ϵ_{gxy} e ϵ_{gz} com o sentido indicado na Figura VI-4; não foram consideradas misturas de modos. Quanto à magnitude da distorção, iniciamos por um valor de $\delta = 0.2 a_0$, para os 2 modos, e constatamos que nas novas geometrias a degenerescência do nível e_g ainda não havia sido quebrada, e a estrutura de níveis na FP permanecia também praticamente inalterada. Aumentamos então a magnitude da distorção para $\delta = 0.5 a_0$, e realizamos então novos cálculos para os 2 modos, e para os estados de carga detetados por EPR, $Si:V_2^+$ e $Si:V_2^-$.

Mostramos nas Figuras VI-5 e VI-6 os resultados para a estrutura de níveis dos aglomerados $(18Si + V_2^+)$ e $(18Si + V_2^-)$,

respectivamente, na simetria ideal e distorcidos segundo os modos ϵ_{gz} e ϵ_{gxy} , correspondendo à magnitude de distorção $\delta = 0.5 a_0$. A comparação entre os três espectros é feita entre valores absolutos de energia. Os níveis de defeito são designados de acordo com o grupo de simetria adequado, D_{3d} ou C_{2h} . A análise dessas figuras mostra em primeiro lugar que, para o caso da divacância, o efeito de distorções segundo o modo ϵ_{gz} ou ϵ_{gxy} tem efeitos nitidamente distintos, tanto para o sistema V_2^+ quanto para o sistema V_2^- . Além disso, para o sistema distorcido

FIGURA VI-5. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(18Si + V_2^+)$ correspondendo ao sistema $Si:V_2^+$ em simetria ideal (D_{3d}) e distorcido (C_{2h}) segundo os modos ϵ_{gz} e ϵ_{gxy} . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida; a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo •.

FIGURA VI-6. Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados $(18\text{Si} + \text{V}_2^-)$ correspondendo ao sistema $\text{Si}:\text{V}_2^-$ em simetria ideal (D_{3d}) e distorcido (C_{2h}) segundo os modos ϵ_{gz} e ϵ_{gxy} . As linhas tracejadas delimitam a faixa proibida; a ocupação dos níveis de defeito é indicada pelo símbolo $\bullet$.

segundo o modo ϵ_{gxy} , a estrutura de níveis para o sistema V_2^+ é bastante diferente daquela para o sistema V_2^- , indicando a ocorrência de uma relaxação orbital forte quando da transição de um a outro estado de carga.

As distribuições de carga por orbital, normalizada a 1 elétron, apenas para os orbitais de defeito, estão mostradas nas Tabelas VI-4 e VI-5. Nessas tabelas as esferas atômicas estão designadas pelas novas classes de equivalência, e mostramos na Figura VI-7 um esquema dessas classes.

T A B E L A VI-4. Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para os orbitais de defeito do aglomerado ($18\text{Si} + V_2^+$) distorcidos segundo os modos ϵ_{gxy} e ϵ_{gz} , e distribuição de carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa; * valores normalizados ao valor experimental da LFP, entre parênteses.

Modo de Distorção	Orbital (Ocupação)	Energia* (eV)	Vacâncias (tipo2)	1 ^a Camada ^a G (tipo 3)(tipo 4)	G (tipo 5)(tipo 6)(tipo 7)	2 ^a Camada G	Região II	Região III
ϵ_{gxy}	$a_g(2.0)$	0.27(0.18)	0.16	0.37	0.02	0.07	0.03	0.02
	$a_g(0.0)$	1.08(0.70)	0.01	0.33	0.03	0.16	0.11	0.06
	$b_g(2.0)$	0.86(0.56)	—	0.17	0.13	0.02	0.13	0.24
	$b_u(1.0)$	0.86(0.56)	0.09	0.36	0.03	0.06	0.09	0.05
T O T A L								
			0.33	12.16	11.57	11.53	11.54	11.65
ϵ_{gz}	$a_g(2.0)$	0.27(0.17)	0.34	0.11	0.12	0.03	0.03	0.05
	$a_g(0.0)$	1.70(1.10)	0.01	0.21	0.03	0.29	0.08	0.04
	$b_g(1.0)$	1.61(1.04)	—	0.08	0.18	0.01	0.14	0.25
	$b_u(2.0)$	1.28(0.83)	0.18	0.11	0.15	0.04	0.05	0.11
T O T A L								
			0.68	11.57	11.89	11.56	11.60	11.62
							10.33	0.07

a) Novos raios "muffin-tin": (modo ϵ_{gxy}) átomo tipo 3, 2.182 u.a., átomo tipo 4, 2.176 u.a.; (modo ϵ_{gz}) átomo tipo 3, 2.239 u.a., átomo tipo 4, 2.190 u.a..

T A B E L A VI-5. Energias orbitais e distribuição de carga, normalizada a 1 elétron, para os orbitais de defeito do aglomerado ($18Si + V_2^-$) distorcidos segundo os modos ϵ_{gxy} e ϵ_{gz} , e distribuição de carga total, em elétrons, em cada esfera atômica e nas regiões interatômica e externa; * valores normalizados ao valor experimental da LFP, entre parênteses.

Modo de Distorção	Orbital (ocupação)	Energia* (eV)	Vacâncias (tipo 2)	1ª Camada ^a _G		2ª Camada ^a _G		Região			
				(tipo 3)(tipo 4)	(tipo 5)(tipo 6)(tipo 7)	G	G	II	III		
ε _{gxy}	a _g (2.0)	0.97(0.63)	0.15	0.35	0.02	0.09	0.03	0.02	0.34	—	
	a _g (1.0)	1.65(1.07)	0.01	0.30	0.03	0.15	0.12	0.07	0.32	—	
	b _g (2.0)	1.45(0.94)	—	0.15	0.13	0.02	0.14	0.25	0.31	—	
	b _u (2.0)	1.50(0.97)	0.08	0.33	0.02	0.07	0.09	0.06	0.34	—	
T O T A L				0.31	12.20	11.63	11.60	11.62	11.74	10.45	0.07
ε _{gz}	a _g (2.0)	0.54(0.35)	0.34	0.11	0.11	0.02	0.03	0.06	0.33	—	
	a _g (1.0)	1.86(***)	0.01	0.20	0.02	0.29	0.08	0.04	0.35	—	
	b _g (2.0)	1.75(***)	—	0.08	0.16	0.01	0.15	0.25	0.35	—	
	b _u (2.0)	1.50(0.97)	0.17	0.11	0.14	0.05	0.05	0.11	0.36	—	
T O T A L				0.66	11.63	11.93	11.64	11.67	11.70	11.12	0.07

a) Novos raios "muffin-tin": (modo ϵ_{gxy}) átomo tipo 3, 2.182 u.a., átomo tipo 4, 2.176 u.a.; (modo ϵ_{gz}) átomo tipo 3, 2.239 u.a., átomo tipo 4, 2.190 u.a..

FIGURA VI-7. Esquema de divisão dos centros do aglomerado de 20 átomos nas classes de equivalência do grupo de simetria C_{2h} .

Vemos por essa figura que os átomos estão agora divididos em classes que contêm apenas 2 átomos, contidos no plano de espelho da divacância (tipo 4) e classes de 4 átomos, fora do plano de espelho. Seguindo a terminologia comumente adotada^{12,14,94}, dividiremos os átomos em camadas, de acordo com a classe a que pertencam, espelho ("Mirror Plane Class Shell" - M) ou geral ("General Class Shell" - G), a fim de facilitar a comparação com dados de ressonância magnética.

Experimentalmente são detetados sinais de ressonância magnética tanto sobre átomos da classe de espelho quanto sobre átomos da classe geral; em termos da simetria dos orbitais de defeito, isso elimina o orbital de defeito b_g , que, como o orbital a_u , apresenta um nó nesse plano. Tanto os orbitais a_g quanto o orbital b_u poderiam ser responsáveis pelos sinais de

ressonância magnética. No caso do espectro de ressonância Si-G7 (Si:V_2^-) nos parece que o orbital mais indicado é realmente o último a_g na Figura VI-6, que tem ocupação parcial ($S = \frac{1}{2}$). Já para o caso do espectro G6 (Si:V_2^+) temos no modo ϵ_{gz} simetria b_g para o último orbital ocupado (sem sinal no plano de espelho), e b_u para o modo ϵ_{gxy} . Esse fato poderia indicar uma preferência do sistema Si:V_2^+ pelo modo ϵ_{gxy} , porém como discutiremos adiante, os resultados para a estrutura de níveis dos sistemas não são conclusivos. Assim, usando sempre o orbital a_g mais alto como orbital de defeito, compararemos os resultados para a densidade de probabilidade do elétron de defeito sobre os núcleos dos átomos tipo 3 e 4, aos dados obtidos experimentalmente através das medidas de campo hiperfino.

Medidas de ressonância magnética (EPR e ENDOR) apresentam para os espectros Si-G6 e Si-G7 duas linhas centrais (M1 e G1) fortes, que foram identificadas a interações com os 6 primeiros vizinhos à divacância (que podem ser átomos ^{29}Si , com abundância natural de 4.7%). Uma série de satélites mais fracos, quando resolvidos por ENDOR, indicam a interação do elétron de defeito com camadas mais distantes de vizinhos^{12,14,94}.

Mostramos na Tabela VI-6 os resultados para a densidade de probabilidade do elétron de defeito (no orbital a_g) sobre o núcleo dos átomos tipo 4 e 3, obtidos para os aglomerados representando os sistemas Si:V_2^+ e Si:V_2^- distorcidos, comparados aos resultados experimentais^{10b,12,14,94} para a mesma densidade de probabilidade (extraída do valor para a interação hiperfina de contato). Como vemos os nossos resultados para os átomos da classe geral estão em excelente acordo com os resultados experimentais, para os dois sistemas Si:V_2^+ e Si:V_2^- , seja qual for o modo de distorção escolhido. Para os átomos do plano

T A B E L A VI-6

Resultados para a densidade de probabilidade do elétron de defeito sobre o núcleo ($|\psi(0)|^2$) dos átomos tipo 3 e 4, comparados aos valores experimentais, para os aglomerados $(18\text{Si} + \text{V}_2^+)$ e $(18\text{Si} + \text{V}_2^-)$ distorcidos segundo os modos ϵ_{gz} e ϵ_{gxy} .

SISTEMA	ÁTOMOS	$ \psi_0 ^2$ ($\cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$)		
		Teoria ϵ_{gz}	ϵ_{gxy}	EXP
$\text{Si}:\text{V}_2^+$ (Si-G6)	tipo 4 (M1)	0.25	0.33	1.07 ^a
	tipo 3 (G1)	0.16	0.12	0.17 ^b
$\text{Si}:\text{V}_2^-$ (Si-G7)	tipo 4 (M1)	0.35	0.29	1.44 ^a , 1.45 ^c
	tipo 3 (G1)	0.16	0.14	0.24 ^c

a) Referência 10b

b) Referência 14

c) Referências 12, 94

de espelho a concordância é mais pobre porém ainda razoável. A partir apenas desses resultados não nos é possível determinar o modo específico segundo o qual o sistema realmente distorce, uma vez que a concordância entre os resultados teóricos e experimentais independe do modo de distorção escolhido.

Em geral a análise da distribuição de carga do orbital de defeito pode nos fornecer alguma indicação mais precisa, porém para o caso específico da divacância esse procedimento é dificultado. Se realmente, como sugerido por Watkins e Corbett^{10b}, o elétron de defeito é acomodado no orbital difuso entre os átomos do plano de espelho (Figura VI-2), teríamos no MS-X α que computar cargas não sô nas esferas dos átomos tipo 4 e das vacâncias, mas ainda em uma região pouco definida do espaço interatômico.

Poderíamos nos guiar pela estrutura dos níveis na FP,

porém nos deparamos então com o problema de determinar a estrutura de níveis detetada experimentalmente, a partir dos dados da literatura (exemplificados na Tabela VI-2). Os valores numéricos para os níveis de defeito na FP obtidos neste trabalho estão incluídos nas Tabelas VI-4 e VI-5, sendo os valores entre parênteses normalizados ao valor experimental da LFP. Comparando esses valores aos valores experimentais incluídos na Tabela VI-2, vemos que também não podemos determinar sem ambiguidades o modo de distorção JT preferencial. Um exame das Figuras VI-5 e VI-6 deixa ainda mais claro esse problema: não somente não podemos, a partir da estrutura de níveis na FP, escolher o modo JT preferencial, como restam ainda dúvidas quanto ao sentido da distorção ($\delta \gtrless 0$) e quanto à magnitude. Para o sistema Si:V_2^- os resultados parecem indicar uma distorção intermediária ($\delta < 0.5 a_0$) ou mesmo inversa ($\delta < 0$) para os 2 modos, pela excessiva proximidade dos níveis mais altos à faixa de condução; já para o sistema Si:V_2^+ a distorção segundo o modo ϵ_{gxy} poderia provavelmente ser mais forte ($\delta > 0.5 a_0$).

Nossos resultados não podem assim ser considerados conclusivos quanto a modos e magnitude das distorções JT, entretanto assumem caráter corroborativo quanto à identificação dos espectros Si-G6 e Si-G7 a diferentes estados de carga da divância em Si.

Os dados relativos ao sistema Si:V_2 obtidos neste trabalho derivam de um cálculo autoconsistente e de primeiros princípios, e a partir deles podemos constatar que esse sistema deve exibir um efeito Jahn-Teller; uma distorção segundo os modos JT permitidos levaria o sistema à simetria detetada experimentalmente para o defeito responsável pelos espectros de ressonância Si-G6 e Si-G7. A estrutura dos níveis prevista neste trabalho

é sempre tal que o defeito ionizado exibiria spin $S = \frac{1}{2}$, também em acordo com a evidência experimental. Além disso fica claro examinando as Figuras VI-5 e VI-6 que a posição dos níveis de defeito na FP, as separações entre níveis e o próprio ordenamento são extremamente sensíveis à distorção e, uma vez que o sistema esteja distorcido, são sensíveis também ao estado de carga do centro. Lembramos ainda que são permitidas transições de dipolo entre o orbital b_u e os orbitais a_g na FP: somando essas transições às transições entre níveis de defeito e as faixas de condução e valência, vemos que o total de modos de recombinação e decaimento do centro são em número muito grande. Explica-se assim a controvérsia experimental quanto à posição exata dos níveis introduzidos pela divacância na FP do cristal de Si.

C O N C L U S Õ E S

Neste trabalho a estrutura eletrônica de alguns defeitos pontuais representativos em Si foi estudada através de modelos de aglomerados moleculares. O método de cálculo utilizado foi o Espalhamento Múltiplo, com aproximação local para o potencial de troca ($X\alpha$), e os orbitais de superfície do aglomerado foram tratados de maneira adequada, pela transferência dos elétrons para uma esfera de Watson.

Em um primeiro estágio a estrutura eletrônica do cristal perfeito foi também obtida através de modelos de aglomerados, para posterior simulação dos defeitos que incluiu os sistemas Si:V^0 , $\text{Si:O}^{0,-}$, $\text{Si:P}_2^{0,+}$ e $\text{Si:V}_2^{0,+,-}$. Os resultados obtidos foram comparados a dados pertinentes disponíveis na literatura, teóricos ou experimentais.

O modelo adotado para o estudo foi capaz de prever o comportamento detetado experimentalmente para a monovacância (Si:V) fornecendo resultados em excelente acordo com outros resultados teóricos recentes para o mesmo centro. Atribuímos isso ao fato do método de cálculo utilizado ser autoconsistente, que consideramos de importância fundamental, e ao tratamento correto dos orbitais de superfície do aglomerado.

Para todos os defeitos estudados encontramos evidência da ocorrência de efeitos Jahn-Teller e o estudo desses efeitos foi realizado incluindo o cálculo autoconsistente de aglomerados em que incorporamos distorções dos 19s vizinhos ao defeito para os centros Si:O^- e $\text{Si:V}_2^{+,-}$.

A partir de nossos resultados para distorções sobre o centro Si:O^- propomos um modelo alternativo para a formação do

centro Si-A , que pode explicar quantitativamente as características detetadas experimentalmente para esse centro.

Os resultados para o centro Si:P_2^+ podem ser tomados como corroboração da identificação desse centro ao defeito responsável pelo espectro de ressonância magnética NL3.

Para a divacância, distorções dos 10s vizinhos segundo os modos Jahn-Teller permitidos teoricamente, não sô levam o centro à simetria experimental, como confirmam a complexidade da estrutura de níveis detetada experimentalmente.

Esses resultados como um todo, demonstram o poder do modelo de aglomerados moleculares adotado neste trabalho para o estudo de defeitos profundos em semicondutores, evidenciando que podemos estudar efeitos importantes como o de distorções da rede dentro de um método autoconsistente e de primeiros princípios.

R E F E R Ê N C I A S

1. PEARSON, G.L. e BARDEEN, J. - Phys. Rev. 75, 865 (1949).
2. MILEVSKII, L.S. e PAGAVA, T.A. - Sov. Phys. Semicond. 10, 763 (1976).
3. KRYNICKI, J. e BOURGOIN, J.C. -
 a) Rev. Phys. Appl. 14, 481 (1979)
 b) Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 482 (1979).
4. BRABANT, J.C., PUGNET, M., BARBOLLA, J. e BROUSSEAU, M. -
 a) J. Appl. Phys. 47, 4809 (1976)
 b) Inst. Phys. Conf. Ser. 31, 200 (1977).
5. YOUNG, R.C. e CORELLI, J.C. - Phys. Rev. B 5, 1455 (1972).
6. HARE, A.P.G., DAVIES, G. e COLLINS, A.T. - J. Phys. C: Solid St. Phys. 5, 1265 (1972).
7. CORBETT, J.W., WATKINS, G.D., CHRENKO, R.M. e McDONALD, R.S. - Phys. Rev. 121, 1015 (1961).
8. MIRCEA, A. e MITONNEAU, A. - J. Phys. (Fr.) 38, L41 (1977).
9. AMMERLAAN, C.A.J. e WATKINS, G.D. - Phys. Rev. B 5, 3988 (1972).
10. WATKINS, G.D. e CORBETT, J.W. -
 a) Phys. Rev. 121, 1001 (1961)
 b) Phys. Rev. 138, A543 (1965).
11. SIEVERTS, E.G. e AMMERLAAN, C.A.J. - Inst. Phys. Conf. Ser. 31, 213 (1977).
12. SIEVERTS, E.G., MULLER, S.H. e AMMERLAAN, C.A.J. -
 a) Phys. Rev. B 18, 6834 (1978)
 b) Solid St. Commun. 28, 221 (1978).
13. MULLER, S.H., SIEVERTS, E.G. e AMMERLAAN, C.A.J. - Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 297 (1979).

14. de WIT, J.G., AMMERLAAN, C.A.J. e SIEVERTS, E.G. - Inst. Phys. Conf. Ser. 23, 178 (1975).
15. PANTELIDES, S.T. - Rev. Mod. Phys. 50, 797 (1978) e referências aí contidas.
16. KITTEL, C. e MITCHELL, A.H. - Phys. Rev. 96, 1488 (1954).
17. KOHN, W. e LUTTINGER, J.M. - Phys. Rev. 98, 915 (1955).
18. KOHN, W. - Phys. Rev. 105, 509 (1957).
19. PANTELIDES, S.T. e SAH, C.T. - Phys. Rev. B 10, 621 (1974).
20. PANTELIDES, S.T., LIPARI, N.O. e BERNHOLC, J. - Solid St. Commun. 33, 1045 (1980).
21. KOSTER, G.F. e SLATER, J.C. - Phys. Rev. 95, 1167 (1954).
22. CALLAWAY, J. e HUGHES, A.J. - Phys. Rev. 164, 1043 (1967).
23. CALLAWAY, J. - Phys. Rev. B 3, 2556 (1971).
24. BARAFF, G.A. e SCHLÜTER, M. -
 - a) Phys. Rev. Lett. 41, 892 (1978)
 - b) Phys. Rev. B 19, 4965 (1979).
25. BERNHOLC, J., LIPARI, N.O. e PANTELIDES, S.T. -
 - a) Phys. Rev. Lett. 41, 895 (1978)
 - b) Phys. Rev. B 21, 3545 (1980).
26. BERNHOLC, J. e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. B 18, 1780 (1978).
27. ROTHMAN, C.C.J. - Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
28. COULSON, C.A. e KEARSLEY, M.J. - Proc. Roy. Soc. 241, A433 (1957).
29. YAMAGUCHI, T. - J. Phys. Soc. Japan 17, 1359 (1962).
30. LARKINS, F.P. - J. Phys. Chem. Solids 32, 965 (1971).
31. WATKINS, G.D. e MESSMER, R.P. - Phys. Rev. Lett. 32, 1244 (1974).
32. LANNOO, M., BARAFF, G.A. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 24, 955 (1981).

33. MESSMER, R.P. e WATKINS, G.D. -
 a) Phys. Rev. Lett. 25, 656 (1970)
 b) Phys. Rev. B 7, 2568 (1973).
34. AMMERLAAN, C.A.J. e WOLFRAT, J.C. - Phys. Stat. Sol. B
 89, 85 (1978).
35. LARKINS, F.P. -
 a) J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 3065 (1971)
 b) J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 3077 (1971).
36. MAINWOOD, A. - J. Phys. C: Solid St. Phys. 12, 2543 (1979).
37. ASTIER, M., POTTIER, N. e BOURGOIN, J.C. - Phys. Rev. B
 19, 5265 (1979) (e referências aī contidas).
38. SURRATT, G.T. e GODDARD III, W.A. -
 a) Solid St. Commun. 22, 413 (1977)
 b) Phys. Rev. B 18, 2831 (1978).
39. LOWTHER, J.E. -
 a) J. Phys. C: Solid St. Phys. 9, 2519 (1976)
 b) Phys. Rev. B 15, 3928 (1977).
40. CARTLING, B.G., ROOS, B. e WAHLGREN, U. - Chem. Phys. Lett.
 21, 380 (1973).
41. CARTLING, B.G.
 a) J. Phys. C: Solid St. Phys. 8, 3171 (1975)
 b) J. Phys. C: Solid St. Phys. 8, 3183 (1975).
42. FAZZIO, A., LEITE, J.R. e De SIQUEIRA, M.L. - J. Phys. C:
 Solid St. Phys. 12, 3469 (1979).
43. FAZZIO, A. e LEITE, J.R. - Phys. Rev. B 21, 4710 (1980).
44. FAZZIO, A., BRESCANSIN, L.M., CALDAS, M.J. e LEITE, J.R. -
 J. Phys. C: Solid St. Phys. 12, L831 (1979).
45. LOUIE, S.G., SCHLÜTER, M., CHELIKOWSKY, J.R. e COHEN, M.L. -
 Phys. Rev. B 13, 1654 (1976).
46. LEE, T.F. e MCGILL, T.C. - J. Phys. C: Solid St. Phys. 6,
 3438 (1973).

47. LINDEFELT, U. -
 - a) J. Phys. C: Solid St. Phys. 11, 85 (1978)
 - b) J. Phys. C: Solid St. Phys. 11, 3651 (1978).
48. JOHNSON, K.H. - J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966).
49. a) SLATER, J.C. - "Quantum Theory of Molecules and Solids",
Vol. 4, (McGraw-Hill, N.Y.) 196.
- b) SCHWARZ, K. - Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
50. CONNOLLY, J.W.D. e SABIN, J.R. - J. Chem. Phys. 56, 5529
(1972).
51. MITZDORF, U. - Theor. Chim. Acta 37, 129 (1975).
52. JOHNSON, K.H. - J. Phys. Paris 3, 195 (1972).
53. HEMSTREET, L.A. -
 - a) Phys. Rev. B 12, 1212 (1975)
 - b) Phys. Rev. B 15, 834 (1977)
 - c) Phys. Rev. B 22, 4590 (1980).
54. OLIVEIRA, L.E., MAFFEO, B., BRANDI e De SIQUEIRA, M.L. -
Phys. Rev. B 13, 2848 (1976).
55. RIEGO, A.R., LEITE, J.R. e De SIQUEIRA, M.L. - Solid St.
Commun. 31, 25 (1979).
56. SCHLÜTER, M., CHELIKOWSKY, J.R., LOUIE, S.G. e COHEN, M.L. -
Phys. Rev. B 12, 4200 (1975).
57. WATSON, R.E. - Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
58. LEITE, J.R., BENNETT, B.I. e HERMAN, F. - Phys. Rev. B 12,
1466 (1975).
59. KENTON, A.C. e RIBARSKY, M.W. - Phys. Rev. B 23, 2897
(1981).
60. SZMULOWICZ, F. - Phys. Rev. B 23, 1652 (1981).
61. STÖHR, H. e BROSS, H. - Phys. Stat. Solidi B 90, 497
(1978).
62. STUCKEL, D.J. e EUWEMA, R.N. - Phys. Rev. B 1, 1635 (1970).
63. CHELIKOWSKY, J.R. e COHEN, M.L. - Phys. Rev. B 14, 556
(1976).

64. ZUNGER, A. e COHEN, M.L. - Phys. Rev. B 20, 4082 (1979).
65. HARKER, A.H. e LARKINS, F.P. - J. Phys. C: Solid St. Phys. 12, 2497 (1979).
66. GROBMAN, W.D. e EASTMAN, D.E. - Phys. Rev. Lett. 29, 1508 (1972).
67. ASPNES, D.E. e STUDNA, A.A. - Solid St. Commun. 11, 1375 (1972).
68. FROVA, A. e HANDLER, P. - Phys. Rev. Lett. 14, 178 (1965).
69. MILLER, G.L., LANG, D.V. e KIMERLING, L.C. - Ann. Rev. Mat. Sci. 7, 377 (1977).
70. BEMSKI, G. - J. Appl. Phys. 30, 1195 (1959).
71. WATKINS, G.D., CORBETT, J.W. e WALKER, R.M. - J. Appl. Phys. 30, 1198 (1959).
72. WATKINS, G.D., TROXELL, J.R. e CHATTERJEE, A.P. - Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 16 (1979).
73. KAUFFER, E., PECHEUR, P. e GERL, M. - Phys. Rev. B 15, 4107 (1977).
74. LEE, Y.H. e CORBETT, J.W. - Phys. Rev. B 13, 2653 (1976).
75. WATKINS, G.D. e CORBETT, J.W. - Phys. Rev. 134, A1359 (1964).
76. WATKINS, G.D. - Phys. Rev. B 12, 4383 (1975).
77. WATKINS, G.D. e TROXELL, J.R. - Phys. Rev. Lett. 44, 593 (1980).
78. JAHN, H.A. e TELLER, E. - Proc. Roy. Soc. A161, 220 (1937).
79. CLINTON, W.L. e RICE, B. - J. Chem. Phys. 30, 542 (1959).
80. TINKHAM, M. - "Group Theory and Quantum Mechanics" (McGraw-Hill Book Co., N.Y.), 1964.
81. STURGE, M.D. - Solid St. Phys. 20, 92 (1967).
82. BENSTON, M.L. e KIRTMAN, B. - J. Chem. Phys. 44, 119 (1966).

83. ENGLMAN, R. - "The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals" (Wiley-Interscience, London), 1972.
84. STONEHAM, A.M. e LANOO, M. - J. Phys. Chem. Solids 30, 1769 (1969).
85. SLATER, J.C. - "Quantum Theory of Molecules and Solids" Vols. II e III (McGraw-Hill Book Co., N.Y.), 1963.
86. LARKINS, F.P. e STONEHAM, A.M. - J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 143 (1971).
87. LIPARI, N.O., BERNHOLC, J. e PANTELIDES, S.T. - Phys. Rev. Lett. 43, 1354 (1979).
88. BARAFF, G.A., KANE, E.O. e SCHLÜTER, M. - Phys. Rev. B 21, 5662 (1980).
89. FAZZIO, A., CALDAS, M.J. e LEITE, J.R. - Int. J. Quantum Chem. S13, 349 (1979).
90. CALDAS, M.J., LEITE, J.R. e FAZZIO, A., -. Phys. Stat. Solidi B 98, K109 (1980).
91. BARAFF, G.A., KANE, E.O. e SCHLÜTER, M. - 3rd Lund Int. Conf. on Deep Levels in Semiconductors, 1981, Abs. 39.
92. MAKIUCHI, N. e FAZZIO, A. - submetido à Phys. Stat. Solidi (b) (1981).
93. THOMAZ, G.A., CAPIZZI, M., De ROSA, F., BHATT, R.N. e RICE, T.M. - Phys. Rev. B 23, 5472 (1981).
94. SIEVERTS, E. - Tese de Doutorado, Universidade de Amsterdam, Holanda, 1978.
95. SIGFRIDSSON, B. e LINDSTRÖM, J.L. - J. Appl. Phys. 47, 4611 (1976).
96. EVWARAYE, A.O. e SUN, E. - J. Appl. Phys. 47, 3776 (1976).
97. MOONEY, P.M., CHENG, L.J., SÜLI, M., GERSON, J.D. e CORBETT, J.W. - Phys. Rev. B 15, 3836 (1977).
98. WEIGEL, C. e AMMERLAAN, C.A.J. - Phys. Stat. Sol. B 94, 505 (1979).